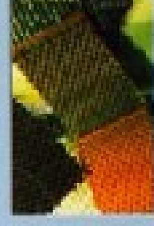
中国材料工程大典

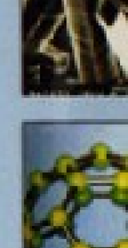
中国机械工程学会　中国材料研究学会



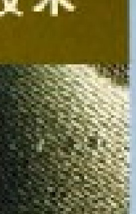
中国材料工程大典编委会

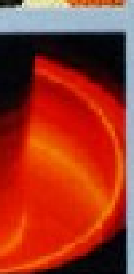












徐祖耀　黄本立　鄢国强　主编



化学工业出版社

CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

中国材料工程大典

中国机械工程学会 中国材料研究学会

中国材料工程大典编委会

第26卷 材料表征与检测技术

徐祖耀 黄本立 鄢国强 主编



·北 京·

（京）新登字039号

内容简介

中国材料工程大典是中国机械工程学会和中国材料研究学会共同组织全国39位院士、百余位各学科带头人、千余位材料工程专家共同执笔编写，全面反映当今国内外材料工程领域发展的最新资料和最新成果，集实用性、先进性和权威性于一体的大型综合性工具书。中国材料工程大典包括材料工程基础、钢铁材料工程、有色金属材料工程、高分子材料工程、无机非金属材料工程、复合材料工程、信息功能材料工程、粉末冶金材料工程、材料热处理工程、材料表面工程、材料铸造成形工程、材料塑性成形工程、材料焊接工程、材料特种加工成形工程、材料表征与检测技术等内容，涵盖了材料工程的各个领域，将最新的实用数据（特别是与国际接轨的标准数据）、图表与先进实用的科研成果系统地集合起来，并附应用实例，充分展示了材料工程各领域的现状和未来。中国材料工程大典不仅可以满足现代企业正确选材，合理用材，应用先进的材料成形加工技术，提高产品质量和性能，降低产品成本，增强产品市场竞争力的需要，而且对推动中国材料科学与材料成形加工技术的不断创新，促进制造业的发展，提高我国制造业的竞争能力，具有重要的现实意义。

本书为第26卷材料表征与检测技术。主要内容包括化学成分分析方法、常用材料化学成分分析、材料物理性能测试、材料力学性能测试、材料化学性能测试、金相分析、无损检测、X射线衍射分析、电子显微分析、核技术分析及其他检测与表征技术等。

本书主要供具有大专以上文化水平，从事材料工程研究的工程技术人员在综合研究和处理材料表征与检测技术的各类技术问题时使用，起备查、提示和启发的作用，也可供研究人员、理工院校的有关师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

中国材料工程大典．第26卷，材料表征与检测技术/徐祖耀，黄本立，鄢国强主编．—北京：化学工业出版社，2005.8
ISBN 7-5025-7328-3

Ⅰ.中… Ⅱ.①徐…②黄…③鄢… Ⅲ.①材料科学 ②工程材料-化学成分-分析 ③工程材料-物理性能试验 Ⅳ.TB3

中国版本图书馆CIP数据核字（2005）第094390号

中国材料工程大典
第26卷
材料表征与检测技术
中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会
徐祖耀　黄本立　鄢国强　主编
责任编辑：周国庆　陈志良　李骏带
责任校对：顾淑云
封面设计：雷嘉琦
*
化学工业出版社出版发行
（北京市朝阳区惠新里3号　邮政编码：100029）
购书咨询：(010) 64982530
(010) 64918013
购书传真：(010) 64982630
http://www.cip.com.cn
*
新华书店北京发行所经销
北京蓝海印刷有限公司印装
开本 880mm×1230mm　1/16　印张 69¾　字数 3200千字
2006年3月第1版　2006年3月北京第1次印刷
ISBN 7-5025-7328-3
定价：160.00元

序

材料是当代社会经济发展的物质基础，也是制造业发展的基础和重要保障。进入21世纪以来，随着经济全球化的发展和中国的崛起，现代制造业的重心正不断向中国转移。据统计，今天中国制造业直接创造国民生产总值的1/3以上，约占全国工业生产的4/5，为国家财政提供1/3以上的收入，占出口总额的90%。但是与发达国家相比，我国制造业的水平不高、自主创新能力不足、高端市场竞争力还不强。我国虽然已是世界制造业大国，但还不是世界制造业强国。在有关因素中，材料工程基础薄弱是制约我国制造业发展的关键因素。广义的材料工程包括材料制备、测试和加工成形过程。为了提高我国制造业的水平和竞争力，突破材料工程这个薄弱环节，中国机械工程学会和中国材料研究学会牵头，会同中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会共同组织编撰《中国材料工程大典》（简称《材料大典》），其目的是力图为我国制造业提供一部集科学性、先进性和实用性于一体的综合性专业工具书。以满足广大科技工作者的迫切需求，为科技自主创新和我国制造业的崛起加强技术基础。

经过5年多的艰苦努力，《材料大典》终将出版了。这部共26卷约7000万字的巨著，是39位两院院士和1200余位参编专家教授们辛勤劳动的智慧结晶。有的作者为此牺牲了健康，如一位退休了的总工程师，为了把他多年的研究成果和实践经验写成书稿，由于长时间写作，导致眼睛视网膜脱落……。这种敬业精神与坚强毅力是值得我们学习铭记的。借此机会，我们要感谢中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会的支持。这些学会的众多专家教授积极参与了《材料大典》编写工作，与中国机械工程学会和中国材料研究学会的专家教授一起完成这项艰巨任务，从而使《材料大典》在完整性与先进性、科学性与实用性的结合上得到了加强；我们要感谢科学技术部、国防科学技术工业委员会、国家自然科学基金委员会、中国科学技术协会、中国科学院、中国工程院，以及各协作单位对编写工作的大力支持和积极帮助；我们也要感谢师昌绪院士等顾问的殷切指导，他们在编委会的两次工作会议上提出了许多重要的意见和建议，平时也给予了经常关心和指导，使我们少走了许多弯路；我们还要对关心和支持《材料大典》编写工作的科研院所、院校、企业以及有关人员表示感谢。没有大家的支持与协同，就不可能有《材料大典》的成功编写和顺利出版。

《材料大典》既总结了10多年来在材料工程方面的最新数据、图表及科研成果，还汇集了国内外在材料工程方面的成熟经验和先进理念，它体现了科学性、先进性和实用性的结合。可供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工院校的师生参考。

编撰《材料大典》涉及范围广，难度大，书中不可避免地会存在一些缺点和不足之处，恳请各位读者指正。

中国机械工程学会理事长
中国材料工程大典编委会主任

2005年9月23日

前　言

《材料表征与检测技术》卷是《中国材料工程大典》中的卷目之一。

材料表征与检测技术是材料科学与工程的重要组成部分，是产品质量控制的重要基础。本卷主要内容涵盖了材料表征与检测技术概论、化学成分分析方法、常用材料化学成分分析、材料物理性能测试、材料力学性能测试、材料化学性能测试、金相分析、无损检测、X射线衍射分析、电子显微分析以及核技术分析及其他检测与表征技术等方面。

参加本卷编写工作的有上海交通大学、厦门大学、上海材料研究所、福州大学、复旦大学、浙江大学、华东师范大学、上海大学、中国科学院上海硅酸盐研究所、北京有色金属研究总院等单位的50余位专家教授，并由徐祖耀、黄本立、鄢国强三人担任本卷的主编。本卷共设11篇79章，共约320万字。各篇的主编如下：

第1篇	概论	徐祖耀 黄本立 陈文哲 鄢国强
第2篇	化学成分分析方法	方禹之 邱德仁 吴性良
第3篇	常用材料化学成分分析	吴　诚 鄢国强 马冲先 卓尚军
第4篇	材料物理性能测试	陈文哲 李　强
第5篇	材料力学性能测试	陈文哲 陈运远 杨晓华
第6篇	材料化学性能测试	杨　武 李光福
第7篇	金相分析	唐汝钧 李　晋
第8篇	无损检测	王务同 杨晓华
第9篇	X射线衍射分析	漆　璿 蒋建中
第10篇	电子显微分析	陈世朴 孙　坚
第11篇	核技术分析及其他检测与表征技术	陈世朴 梁　齐

本书的编写工作遵循“科学性、先进性、可靠性和实用性”的原则，以材料表征与检测技术方面比较成熟的理论、方法和数据为主，同时参考了国内外材料表征与检测技术方面的新进展，反映当代材料表征与检测技术的先进水平。本书主要供具有大专以上文化水平的有关工程技术人员查阅使用，也可供理工科院校的有关师生参考。

感谢中国机械工程学会、中国材料研究学会、中国材料工程大典编委会、中国金属学会、中国化工学会、中国硅酸盐学会、中国有色金属学会、中国复合材料学会对本卷编写工作的指导与支持。由于编写时间紧迫和编者水平所限，对书中的不当之处，恳请读者指正并提出宝贵意见。

徐祖耀　黄本立　鄢国强

2005年12月28日

篇　　目

第1卷　材料工程基础

主编：师昌绪院士　钟群鹏院士　李成功教授

第2、3卷　钢铁材料工程（上、下）

主编：干　勇院士　田志凌教授　董　瀚教授　冯　涤教授　王新林教授

第4、5卷　有色金属材料工程（上、下）

主编：黄伯云院士　李成功教授　石力开教授　邱冠周教授　左铁镛院士

第6、7卷　高分子材料工程（上、下）

主编：杨鸣波教授　唐志玉教授

第 5 篇	高分子胶黏剂	主编：朱如瑾教授
第 6 篇	功能高分子	主编：罗祥林教授
第 7 篇	皮革材料	主编：张　扬教授

第 8、9 卷　无机非金属材料工程（上、下）

主编：江东亮院士　李龙土院士　欧阳世翕教授　施剑林教授

第 1 篇	概论	主编：江东亮院士
第 2 篇	结构陶瓷	主编：江东亮院士　黄校先教授　潘振甦教授
第 3 篇	功能陶瓷	主编：李龙土院士　徐廷献教授
第 4 篇	传统陶瓷	主编：同继锋教授
第 5 篇	玻璃	主编：马眷荣教授
第 6 篇	晶体材料	主编：罗豪甦教授　仲维卓教授
第 7 篇	无机涂层材料	主编：丁传贤院士　赵金榜教授
第 8 篇	耐火材料	主编：李　楠教授　张用宾教授　李虹霞教授
第 9 篇	碳、石墨材料	主编：李龙土院士　沈万慈教授
第 10 篇	水泥与混凝土	主编：隋同波教授
第 11 篇	其他新型无机材料	主编：施剑林教授

第 10 卷　复合材料工程

主编：益小苏教授　杜善义院士　张立同院士

第 1 篇	复合材料导论	主编：益小苏教授
第 2 篇	复合材料用增强体材料	主编：冯春祥教授　楚增勇教授
第 3 篇	聚合物基体材料	主编：陈祥宝教授
第 4 篇	纺织复合材料	主编：丁　辛教授
第 5 篇	复合材料界面	主编：黄玉东教授
第 6 篇	工业聚合物基复合材料与玻璃钢	主编：刘其贤教授　刘占阳教授　高红梅教授
第 7 篇	先进树脂基复合材料	主编：杨乃滨教授
第 8 篇	热塑性聚合物基复合材料	主编：张　忠教授　傅绍云教授
第 9 篇	金属基复合材料	主编：耿　林教授　吴　昆教授
第 10 篇	陶瓷（玻璃）基复合材料	主编：张立同院士　黄　勇教授
第 11 篇	碳基复合材料	主编：张立同院士　李贺军教授
第 12 篇	水泥基复合材料	主编：吴科如教授
第 13 篇	复合材料力学问题与设计	主编：杜善义院士　梁　军教授
第 14 篇	复合材料结构设计与分析	主编：沈　真教授
第 15 篇	复合材料性能实验、表征与质量控制	主编：张佐光教授　张子龙教授
第 16 篇	功能复合材料与新型复合材料	主编：刘献明教授　傅绍云教授　张　忠教授

第 11、12、13 卷　信息功能材料工程（上、中、下）

主编：王占国院士　陈立泉院士　屠海令教授

第 1 篇	概论	主编：王占国院士
第 2 篇	半导体硅材料	主编：杨德仁教授
第 3 篇	集成电路制造技术	主编：吴德馨院士　刘　明研究员
第 4 篇	硅基异质结构材料和器件	主编：余金中研究员
第 5 篇	化合物半导体材料	主编：屠海令教授　赵有文研究员
第 6 篇	宽带隙半导体及其应用	主编：郑有炓院士
第 7 篇	半导体低维结构和量子器件	主编：陈涌海研究员　叶小玲教授　王占国院士
第 8 篇	存储材料	主编：顾冬红研究员　吴谊群研究员
第 9 篇	显示材料	主编：邱　勇教授　应根裕教授
第 10 篇	通信光纤材料及其工艺	主编：赵梓森院士
第 11 篇	全固态激光器及相关材料	主编：许祖彦院士　沈德忠院士
第 12 篇	稀土磁性材料与自旋电子材料	主编：刘治国教授
第 13 篇	超导材料	主编：陈立泉院士　靳常青教授
第 14 篇	传感器材料	主编：陈治明教授　雷天民教授
第 15 篇	红外材料	主编：褚君浩教授

第 16 篇	先进储能材料	主编：陈立泉院士
第 17 篇	一维纳米材料和纳米结构	主编：张立德教授　解思深院士
第 18 篇	发光材料	主编：石春山研究员
第 19 篇	微加工技术	主编：冯　稷教授
第 20 篇	光子晶体	主编：张道中教授

第 14 卷　粉末冶金材料工程

主编：韩凤麟教授　马福康教授　曹勇家教授

第 1 篇	概论	主编：韩凤麟教授
第 2 篇	金属粉末生产与特性	主编：韩凤麟教授　夏志华教授
第 3 篇	金属粉末性能测试与相应标准	主编：张晋远教授
第 4 篇	成形与固结	主编：果世驹教授
第 5 篇	后续加工与质量控制	主编：贾成厂教授
第 6 篇	粉末冶金材料	主编：曹勇家教授　马福康教授　易建宏教授
第 7 篇	粉末冶金材料应用与新发展	主编：王尔德教授　韩凤麟教授

第 15 卷　材料热处理工程

主编：樊东黎教授　潘健生院士　徐跃明研究员　佟晓辉研究员

第 1 篇	概论	主编：樊东黎教授
第 2 篇	材料热处理技术基础	主编：樊东黎教授
第 3 篇	材料热处理工艺	主编：徐跃明研究员
第 4 篇	热处理设备	主编：佟晓辉研究员
第 5 篇	材料热处理	主编：徐跃明研究员
第 6 篇	热处理 CAD/CAM/CAE	主编：潘健生院士
第 7 篇	热处理清洁生产和安全	主编：樊东黎教授
第 8 篇	热处理质量控制与无损检测	主编：佟晓辉研究员

第 16、17 卷　材料表面工程（上、下）

主编：徐滨士院士　刘世参教授

第 1 篇	概论	主编：徐滨士院士　刘世参教授
第 2 篇	材料服役中表面的失效行为及防治	主编：涂善东教授
第 3 篇	表面覆层形成与结合机理	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 4 篇	涂装	主编：吴　行教授
第 5 篇	热喷涂	主编：徐滨士院士　李长久教授
第 6 篇	堆焊	主编：董祖珏教授
第 7 篇	电镀与电刷镀	主编：马世宁教授
第 8 篇	化学镀与转化膜技术	主编：姜晓霞研究员　董首山研究员
第 9 篇	化学热处理	主编：董汉山教授
第 10 篇	热浸镀	主编：刘邦津教授
第 11 篇	气相沉积技术及功能薄膜材料制备	主编：吕反修教授
第 12 篇	高能束表面处理技术	主编：左铁钏教授
第 13 篇	纳米表面工程	主编：徐滨士院士
第 14 篇	封存与包装	主编：梁志杰高工
第 15 篇	表面工程技术设计	主编：徐滨士院士　朱绍华教授
第 16 篇	表面工程质量控制与检测	主编：史耀武教授

第 18、19 卷　材料铸造成形工程（上、下）

主编：柳百成院士　黄天佑教授

第 1 篇	概论	主编：柳百成院士
第 2 篇	铸造合金及其熔炼	主编：邢建东教授
第 3 篇	铸造成形工艺技术基础	主编：郭景杰教授
第 4 篇	砂型铸造	主编：黄天佑教授
第 5 篇	特种铸造	主编：姜不居教授



第 6 篇	铸造成形 CAD/CAE	主编：熊守美教授
第 7 篇	铸造生产质量检测及控制	主编：黄天佑教授

第 20、21 卷　材料塑性成形工程（上、下）

主编：胡正寰院士　夏巨谌教授

第 1 篇	概论	主编：夏巨谌教授　张　金教授
第 2 篇	锻造成形	主编：夏巨谌教授　郭会光教授
第 3 篇	板料冲压成形	主编：杨　合教授　华　林教授　刘郁丽教授
第 4 篇	板型管轧制成形	主编：张　杰教授　杨海波教授　施东成教授　陈南宁教授
第 5 篇	零件轧制成形	主编：胡正寰院士　华　林教授
第 6 篇	特种锻造	主编：王高潮教授
第 7 篇	板管特种成形	主编：李明哲教授　蔡中义教授
第 8 篇	型材挤压成形	主编：夏巨谌教授　闫　洪教授
第 9 篇	塑性成形 CAD/CAM	主编：李志刚教授
第 10 篇	塑性成形质量控制与检测	主编：吕　炎教授

第 22、23 卷　材料焊接工程（上、下）

主编：史耀武教授

第 1 篇	概论	主编：史耀武教授
第 2 篇	材料焊接加工技术基础	主编：史耀武教授
第 3 篇	焊接方法与设备	主编：史耀武教授　殷树言教授
第 4 篇	材料焊接	主编：史耀武教授　任家烈教授
第 5 篇	焊接生产过程自动化	主编：蒋力培教授
第 6 篇	焊接结构设计	主编：陈祝年教授
第 7 篇	焊接结构制造	主编：史耀武教授
第 8 篇	焊接生产质量管理与无损检测	主编：解应龙教授
第 9 篇	焊接结构服役与再制造	主编：史耀武教授

第 24、25 卷　材料特种加工成形工程（上、下）

主编：王至尧研究员

第 1 篇	概论	主编：齐从谦教授
第 2 篇	材料电火花成形加工技术	主编：刘晋春教授　白基成教授　郭永丰教授
第 3 篇	材料数控电火花线切割技术	主编：李明辉教授
第 4 篇	材料电化学加工技术	主编：徐家文教授
第 5 篇	材料高能束流加工技术	主编：王亚军教授
第 6 篇	快速原型与快速制造	主编：颜永年教授
第 7 篇	电加工机床质量控制与检测	主编：连克仁教授

第 26 卷　材料表征与检测技术

主编：徐祖耀院士　黄本立院士　鄢国强教授

第 1 篇	概论	主编：徐祖耀院士　黄本立院士　陈文哲教授　鄢国强教授
第 2 篇	化学成分分析方法	主编：方禹之教授　邱德仁教授　吴性良教授
第 3 篇	常用材料化学成分分析	主编：吴　诚教授　鄢国强教授　马冲先教授　卓尚军研究员
第 4 篇	材料物理性能测试	主编：陈文哲教授　李　强教授
第 5 篇	材料力学性能测试	主编：陈文哲教授　陈运远教授　杨晓华教授
第 6 篇	材料化学性能测试	主编：杨　武教授　李光福教授
第 7 篇	金相分析	主编：唐汝钧教授　李　晋教授
第 8 篇	无损检测	主编：王务同教授　杨晓华教授
第 9 篇	X 射线衍射分析	主编：漆　璿教授　蒋建中教授
第 10 篇	电子显微分析	主编：陈世朴教授　孙　坚教授
第 11 篇	核技术分析及其他检测与表征技术	主编：陈世朴教授　梁　齐教授



目　录


















蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第 1 篇

概　　论

主　编　徐祖耀　黄本立　陈文哲　鄢国强

编　写　陈文哲　朱万森　鄢国强

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章　材料表征与检测技术在材料科学与工程中的作用

1　材料表征与检测技术的地位和作用

材料表征和检测分析技术是关于材料的化学组成、内部组织结构、微观形貌、晶体缺陷与材料性能等的先进分析方法与测试技术及其相关理论基础的实验科学，是现代材料科学研究以及材料应用的重要检测手段和方法。材料现代分析测试技术的发展，使得材料分析不仅包括材料（整体的）成分、组织结构的分析，也包括材料表面与界面分析、微区结构与形貌分析、微观力学行为等诸多内容。通过对材料组织结构和性能的全面分析，掌握了材料组分及组织的各种特征和性质，就能为材料的设计、加工提供信息，从而保证材料满足使用的要求。材料的分析检测评价技术既涉及了金相、物理性能、力学性能、失效分析、化学分析、仪器分析和高速分析技术领域的理化检验技术，又结合了现代物理学、化学、材料科学、微电子学、等离子科学和计算机技术等学科的发展，对传统理化检验技术和方法在宏观和细观层次上进行了拓展和延伸。

现代材料科学在很大程度上依赖于对材料性能与其成分及显微组织关系的理解。对材料性能的各种测试技术、对材料组织从宏观到微观不同层次的表征技术构成了材料科学与工程的一个不可或缺的重要组成部分，占有重要的地位，同时，也是联系材料设计与制造工艺直到获得具有满意使用性能的材料之间的桥梁。从新材料的发展中，可以清楚地看到检测评价新技术所起的作用。图1.1-1给出了有关材料试验评价技术在新型材料研究开发体系中的重要作用。

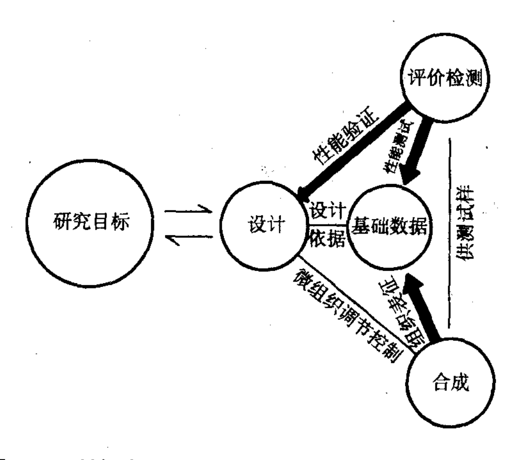


图1.1-1　材料试验评价技术在新材料研究开发体系中的作用

材料表征与检测的目的就是要了解、获知材料的成分、组织结构、性能、以及它们之间的关系。人们要发展新型材料并有效地使用材料，必须了解影响材料组织结构和性能的各种因素，才可能充分发挥其潜能和作用，进而能对其使用寿命做出正确的评价。通过特殊的制备和加工方法适当地改变材料的微观和超微观组织及结构，从而优化材料的性能，如达到最合理及最适宜的强度、塑性与韧性的最佳配合，这是一个具有战略意义的研究领域，具有很大的潜力和发展前景。深入研究各种特定条件下材料力学行为的物理本质，洞悉材料变形与断裂的规律性，了解各种不同因素（机械的、热的、组织的……）对材料力学性能判据的影响，同时，对于创制新的力学性能测试方法（如快速法、不破坏法……），不断改进和制定更合理的力学性能判据，找出提高材料强度性能的有效方法，提出防止制件失效的合理措施，都是非常必要的和具有重要意义的。在新材料的研究开发中，材料设计和制备过程的每一阶段都需要应用显微组织的表征手段加以确证，如相分布形貌、各种相结构以及相应的成分，并且，在研制的某一阶段，还需要将制备中的新材料的各部位进行材料耐热性、导热性和机械强度等性能试验，以考核材料设计及组织调节控制方案的合理性，并且还要对各种方案研制出的产品进行质量评价。此外，根据材料测试结果解决重大科技问题的情况，在历史上和当今均屡见不鲜，材料分析技术测试还起了推动和促进某些学科和专业发展的作用。例如对一些构件，包括导弹固体燃料发动机壳体、大型舰船、高压容器等脆断事故的测试分析，导致了断裂力学的创立和发展；对引起电站设备断裂事故的构件中氢的有效分析促进了钢的精炼技术的发展；综合运用光学显微术、扫描电子显微术和透射电子显微术以及其他新的测试技术用于失效分析中，使显微断口学得以发展，这些均是极典型的例子。

材料现代分析方法也不仅仅是以材料成分、结构等分析、测试为唯一目的的，它已成为材料科学的重要研究手段，又广泛应用于研究和解决材料理论和工程实际问题。测试分析技术既是开发研究新材料新工艺新产品的基础技术，也是材料生产工厂和实验室鉴定材料产品质量、判断生产工艺是否完善的常规手段，而且是监测和保证产品内在质量的重要依据。材料的设计、制备和表征构成了材料研究这一整体工作中鼎立的三足，然而，材料设计的重要依据来源于对材料的结构分析，材料制备的实际效果必须通过材料结构分析的检验。因此，可以说，材料科学与工程的进展极大地依赖于对材料表征和测试技术的发展水平。

每当一种材料被创造、发现和生产出来时，该材料所表现出来的性质和现象是人们关心的中心问题，而材料的性质和特征取决于成分和各种层次上的结构，材料的结构又是合成和加工的结果，最终得到的材料制品必须能够并且以经济和社会可以接受的方式完成某一指定的任务。众所周知，所有零部件在运转过程中，产品在使用过程中，都在某种程度上承受着力或能量，以及温度、接触介质等的作用，因此，在一定使用条件下和使用时间后，会使零部件材料发生过量变形、断裂、表面麻点剥落、磨损、腐蚀等现象，从而导致部件失效。工业现代化的发展，对各种设备零部件及所用材料的性能的要求越来越高，越来越严，除了对零部件结构设计性能、工艺性能和使用性能等要求外，对所用或使用的材料本身，有材料的强度、塑性、韧性等结构方面的力学性能的要求，有材料的声、光、电、磁、热等直接的物理性能的要求，有材料的腐蚀、稳定性等的化学性能的要求，更进一步，还有力学、物理性能以及这些性能之间的转换二次性能的要求等。特别是在高速、高温、高压、重载、腐蚀介质等条件下工作，对材料性能、质量监控、延长寿命、防止和了解材料及零部件失效的原因等，更凸显材料性能测试的重要性和意义。例如，材料性能测试项目中一个最重要的、也是最典型的性能指标就是“材料强度”，它是装备设计、也是机械产品设计计算和选择、评定材料的重要依据之一，同时又是新材料的研制、材料代用和制订冷热加工工艺的重要依据之一。材料强度就是机件材料抵抗外加载荷而不致失效的能力，对一般机件来说，使用性能中主要要求的是材料的强度，因为只有满足特定的材料强度要求下才有可能保证零件运转正常，经久耐用，不致早期失效。无论是设计新产品还



是改造老产品，都有材料选择和计算材料截面尺寸的问题，不论是研制新材料还是寻找代用产品，都要求其达到预定的使用性能和工艺性能。选用材料的主要依据是它的使用性能、工艺性能和经济性，其中使用性能是首先需要满足的，有针对性的材料强度往往是追求的主要目标。而且，设计计算零件的危险截面尺寸或校核安全及安全寿命设计时所用的许用应力，也是由正确的材料强度数据推出，因此，它已成为评定机件材料使用性能的最有价值的依据。只要有制造业、有产品就离不开材料的性能测试。制造就是利用制造技术将物质资源“材料”转变为有用的物品“产品”的过程。当前，竞争的核心是新产品和先进的制造技术，谁拥有先进的制造技术，制造出先进的、最能满足顾客需求的产品，谁就能在激烈的市场竞争中成为胜利者。高效率及高质量的表现无论是对制造设备本身还是对所制造出的产品，都与材料的组织结构和性能密切相关，材料作为有用的物质，就在于它本身所具有的某种性能，而材料或产品的性能又往往是人们追求的第一目标。材料及产品性能和质量的检测是检验和评价制造装备以及产品能否合格有效的重要关口。材料性能测试工作通过提供有针对性的材料性能指标，与结构设计、制造工艺联系起来，成为材料工程以及现代制造业过程中设计、材料、工艺三者之间联系的纽带，针对构件和产品的特定要求选择最合适的材料成分及其组织状态，制订相应的工艺措施，并为设计、加工、制造提供各种正确的使用性能指标，以期求得最经济合理的设计，生产出质量高、重量轻、寿命长、安全可靠的零部件和产品。从理论上说是要确立材料成分、组织结构之间的关系，而从实践上则是评定构件于不同受载条件下变形过程中材料的行为。因此，获得确切的许用应力及材料对应力集中、尺寸大小、表面状态、温度、介质、加载速度等的敏感性数据将有利于材料设计和使用工作的深入开展，材料使用条件日益苛刻以及材料使用和设计部门对所用材料不断提出更加严格的要求，以便适应近些年来机械结构的大型化、高功能化、服役条件更趋苛刻化等的要求。此外，如失效分析是一项多学科组成的系统工程，为了揭示机件断裂失效的原因，判断其断裂性质，进而为提出预防与改进措施提供可靠的依据，材料组织结构表征和性能测试技术是其中的重要内容之一。再者，材料的失效分析是解决机件失效问题的先导，对于新设计的重要部件，有时需要对试制样品进行人为的超载破坏试验以获得失效分析资料，只有把失效原因和全过程弄清楚，才能揭露其中存在的材料强度问题并寻求克服失效的途径，为了克服材料失效，必须掌握材料失效的客观规律。由于断裂失效的原因是错综复杂的，测试技术的进步可促进失效分析技术的发展，通过从零件的具体工艺条件出发，进行典型失效分析，可以找出材料失效的主导因素，并确定衡量其中失效抗力的正确判据，进而发现不同材料在各种外加载荷和环境下发生的变形、断裂、剥落等现象及其发展过程，以及随外在工作条件和材料内在因素而变异的规律。

材料表征和检测技术的发展来自于几个方面应用需求。

1）选材要求　在设计新产品、新设备或构件时，必须选用合适的材料以满足设计要求，这就需要提供材料的有关性能数据，特别是提供接近设备或构件在实际服役条件下的性能，以作为新设计的依据。

2）研制新材料要求　在合成和制备新材料或制订新工艺时，对材料性能进行测试和比较是筛选和确定最佳方案的重要依据之一。

3）产品质量要求　在工业生产中，对投产的原材料的质量必须进行检查，以了解其是否符合规格，用以保证产品的质量。

4）加工工艺要求　在生产的加工过程中，有必要对各道工序前后的材料、半成品和成品的性能进行监控，以明确每一工序的实施过程是否稳定和正常。

5）生产控制要求　生产或试验过程中，将检验结果和经过处理后的信息，径即反馈到生产现场或实验室中，对生产或试验进行控制，或直接在流程中应用。

6）安全运行要求　对设备和构件进行服役条件下的性能指标跟踪、检验和进行安全和可靠性评估，以确保其在服役中能有效地工作。

7）失效预防要求　对设备和构件发生故障和失效时，分析设备和构件及所用材料在使用条件下的性能变化，并探讨故障和失效的发生原因，从而寻求解决、改进的途径，提出防止失效破坏的措施。

8）标准规范要求　在对某些材料进行大量试验研究的基础上，以及根据这些材料制成的设备或构件在具体使用中出现的问题，抽象出材料的性能指标，从而对材料性能和加工工艺制订出标准文件和技术规范，用以控制材料和部件的生产。

因此，从材料表征与检测的内容、对象和作用范畴来看，其意义和作用集中表现在如下几个方面。首先，在日常的工业生产中，从原材料、辅助材料的验收，加工攻艺的控制，半成品以至成品质量的评定，对其质量进行检査和生产环节的监控，每个环节几乎都渗透着材料性能检测工作；对使用中的部件，考察其运行情况和变化，确定在役装置和零部件的运行情况，分析构件引起失效的原因，以便采取预防和改进措施；对国外引进的技术和装置进行剖析，消化和鉴定引进技术和设备等，也都离不开材料性能检测。其次，在改善现有材料性能，研究开发新材料和新方法，更是探索真谛、获取科研成果的重要手段。因此，随着材料科学和工程的发展，材料检测工作将占有越来越重要的地位，除在保证和提高产品内在质量性能方面，在研究和开发新技术、新材料、新工艺、新方法等的科技实践中，材料测试项目已成为不可缺少的重要环节。第三，材料性能测试是将反映材料内在特性的信息进行提取和显示的过程。人们要有效地使用材料，必须了解影响材料性能的各种因素，其中最基本的因素是材料的内部结构，而材料的组织结构可随材料的组分和制备加工处理工艺而变化，材料制备工艺以及所获得的材料性能与测试方法的关系是制约材料广泛应用的重要因素。第四，材料的宏观性能与微观结构特征之间存在着密切联系。从很多宏观性能可探知一些微观的晶体结构特征，反之，从微观的特征又可说明和推断出一些宏观现象和性能，从而用以指导生产应用。因此，材料测试在材料的宏观与微观范畴之间，以及理论研究和实际应用之间建立起纽带或桥梁，这对于紧密地联系和推动材料科学与工程学科领域综合、整体的发展具有重要的作用。反之，材料技术的进步必然推动材料性能测试技术的开展。当前，发展着的测试技术正以快速、简便、精确、自动化、多功能等特点服务于科学研究、工农业生产和国防建设，许多重大的科学研究项目和工农业生产中的技术改进都离不开材料性能测试这一基础学科。第五，通过材料测试得出材料的各种成分、结构、组织状态以及外界环境下的数据，然后，进行综合分析测试数据找出它们之间的联系及规律，进而运用基本原理探讨其机理及本质；通过大量实验数据的积累建立数据库并随着电子计算机技术的发展，材料设计的技术正在兴起，可以根据材料的成分、制备工艺及使用环境预测性能，也可以依照性能要求对成分、工艺作出设计。这些也正是材料表征与检测技术服务于现代科技和社会的主要内容。

综上所述，不论从材料基础理论研究来看，或从材料应用生产实践来看，材料组织结构的表征以及性能测试的重要性均显而易见。材料科学与工程研究及其应用领域在过去、



现在以及将来都主要集中在材料的组成、结构和性能关系上的认知和发展。材料检测评价技术的最终目标始终是保证和提高材料及其产品的内在质量和性能，既是材料工程中的重要内容，又是质量保证体系的重要组成部分，是提高产品质量、发展我国现代化工业及相关产业、参与国际竞争的根本保证。目前，材料表征和检测技术已遍及机械、冶金、航空、宇航、生物、医学、电子、信息、交通、化工、能源、国防等许多行业和领域，所应用的范围极其广泛，具有非常重要地位和作用。

2 材料表征与检测技术

2.1 材料表征与检测的内涵

材料表征与检测技术及其分析方法主要是通过对表征材料的物理性质或物理化学性质参数及其变化（称为测量信号或特征信息）的检测实现的，换言之，材料分析的基本原理（或称技术基础）是指测量信号与材料成分、结构等的特征关系，采用各种不同的测量信号（相应地具有与材料的不同特征关系）形成了各种不同的材料分析方法。材料表征与检测，就其根本意义来说，属于信息技术在材料科学中的具体应用，也就是采用一定的方法将与反映材料物质内涵特性的某些相关的信息进行提取、分离、输出、传递、转换、接收、检测、采集和处理，最终进行显示或记录，从而反应出所探求的材料性能特征。尽管不同方法的分析原理（检测信号及其与材料的特征关系）不同及具体的检测操作过程和相应的检测分析仪器不同，但各种方法的分析、检测过程均可大体分为信号发生、信号检测、信号处理及信号读出等几个步骤。相应的分析仪器则由信号发生器、检测器、信号处理器与读出装置等几部分组成。依据检测信号与材料的特征关系，分析、处理读出信号，即可实现材料分析的目的。

材料表征和检测项目主要是包含关于材料成分、组织结构、物理性能和力学性能等方面的分析测试技术和方法。在相当长一段时间内，材料科学与工程的研究主要集中在材料结构与性能的关系上，关注的是使用过程中固有的性能（即宏观性能），如物理性能、力学性能、热性能、光学性能、电性能、透气性能、耐化学药品性能、耐候性能、长期使用性能、燃烧性能等。使用性能是材料在使用状态下表现出的行为，来源于材料的固有性质，而材料的固有性质大都取决于物质的电子结构、原子结构和化学键结构。随着科学技术的发展和对材料科学与工程关键问题认识的日益深化，材料研究已深入到分子、原子、电子的微观尺度，研究化学结构与分子结构，如核外电子层排列方式、原子间的结合力、化学组成与结构、立体规整性、支链、侧基、交联程度、晶体结构、键形态等。材料的结构可按尺寸分为不同层次，最基本的是原子-电子层次，其次是以大量原子、电子运动为基础的微观结构，材料的成分即其组成原子种类和数量。在选择适当的表征方法时，首先是考虑采用什么方法才能得到所需要的参数，也即一方面要知道探测样品组织的尺度，另一方面需要知道分析仪器设备自身具备的能力、精确性以及测试方法的可行性和可靠性。同时还要考虑所需信息是整体统计性还是局域性的，是宏观尺度、纳米尺度还是原子尺度。并且，要注意的是，材料的分析和测试不仅包括材料（整体的）成分、结构和性能的测试，还包括了材料表面、界面、微观尺度范围、甚至包括实际零部件及构件的成分和性能测试以及失效分析等内容。

材料结构的表征方法很多，而且新的表征方法层出不穷。但就材料组织结构表征的任务及其分析仪器的发展而言，基本上还是围绕着成分分析、结构测定和形貌观察来开展的。特别是对材料组织结构的表征，基于电磁辐射及运动粒子束与物质相互作用的各种性质建立的各种分析方法已成为材料现代分析方法的重要组成部分，大体可分为光谱分析、电子能谱分析、衍射分析与电子显微分析等四大类方法。此外，基于其他物理性质或电化学性质与材料的特征关系建立的色谱分析、质谱分析、电化学分析及热分析等方法也是材料表征的重要方法。

2.2 材料成分结构的表征技术

材料的化学成分分析除了传统的化学分析技术外，还包括质谱、紫外、可见光、红外光谱分析、气相色谱、液相色谱、核磁共振、电子自旋共振、X射线荧光光谱、俄歇与X射线光电子谱、二次离子质谱、电子探针、原子探针（与场离子显微镜联用）、激光探针等。在这些成分分析方法中有一些已经有很长的历史，并且已经成为普及的常规的分析手段。如质谱已是鉴定未知有机化合物的基本手段之一，其重要贡献是能够提供该化合物的分子量和元素组成的信息；色谱中特别是裂解气相色谱（PGC）能较好显示高分子类材料的组成特征，它和质谱、红外光谱、薄层色谱、凝胶色谱等的联用，大大地扩展了其使用范围。红外光谱在高分子材料的表征上有着特殊重要地位，红外光谱测试不仅方法简单，而且也由于积累了大量的已知化合物的红外谱图及各种基团的特征频率等数据资料而使测试结果的解析更为方便。核磁共振谱虽然经常是作为红外光谱的补充，但其对聚合物的构型及构象的分析，对于立构异构体的鉴定，对于共聚物的组成定性、定量及序列结构测定有着独特的长处，许多信息是其他方法难以提供的。

在材料的结构测定中，X射线衍射分析仍是最主要的方法。这一技术包括德拜粉末照相相分析，高温、常温、低温衍射仪，背反射和透射劳厄照相，测定单晶结构的四圆衍射仪，织构的极图测定等。在计算机及软件的帮助下，只要提供试样的尺寸及完整性满足一定要求，现代的X射线衍射仪就可以打印出测定晶体样品有关晶体结构的详尽资料。但X射线不能在电磁场作用下会聚，所以要分析尺寸在微米量级的单晶晶体材料需要更强的X射线源，才能采集到可供分析的X射线衍射强度。由于电子与物质的相互作用比X射线强四个数量级，而且电子束又可以会聚得很小，所以电子衍射特别适用于测定微细晶体或材料的亚微米尺度结构。电子衍射分析多在透射电子显微镜上进行，与X射线衍射分析相比，选区电子衍射可实现晶体样品的形貌特征和微区晶体结构相对应，并且能进行样品内组成相的位向关系及晶体缺陷的分析。而以能量为10～1 000 eV的电子束照射样品表面的低能电子衍射，能给出样品表面1～5个原子层的结构信息，成为分析晶体表面结构的重要方法，已应用于表面吸附、腐蚀、催化、外延生长、表面处理等表面工程领域。中子受物质中原子核散射，所以轻重原子对中子的散射能力差别比较小，中子衍射有利于测定轻原子的位置，如液氮温区的新型超导体的超导临界温度与晶体结构中氧原子空位有一定关系，目前X射线、电子衍射、高分辨像对氧原子空位的测定都无能为力，中子衍射则可以提供较多的信息。在结构测定方法中，值得特别一提的是热分析技术。热分析技术虽然不属于衍射法的范畴，但它是研究材料结构特别是高分子材料结构的一种重要手段。热分析技术的基础是当物质的物理状态和化学状态发生变化时（如升华、氧化、聚合、固化、脱水、结晶、降解、熔融、晶格改变及发生化学反应），通常伴有相应的热力学性质（如热焓、比热容、导热系数等）或其他性质（如质量、力学性质、电阻等）的变化，因此可通过测定其热力学性质的变化来了解物质物理或化学变化过程，它不但能获得结构方面的信息，而且还能测定一些物理性能。



材料的组织形貌观察，主要是依靠显微镜技术，光学显微镜是在微米尺度上观察材料的普及方法，扫描电子显微镜与透射电子显微镜则把观察的尺度推进到亚微米和微米以下的层次。由于近年来扫描电镜的分辨率的提高，所以可以直接观察部分结晶高聚物的球晶大小完善程度、共混物中分散相的大小、分布与连续相（母体）的混溶关系等。80年代末其分辨率提高到0.7 nm，超晶格试样只要在叠层的侧面进行适当的磨光便可在扫描电镜下得到厚度仅为几个或十几个纳米的交替叠层的清晰图像。透射电镜的试样制备虽然比较复杂，但在研究晶体材料的缺陷及其相互作用，微小第二相质点的形貌与分布，利用高分辨点阵像直接显示材料中原子（或原子集团）的排列状况等方面，都是十分有用的。现代电子透镜的分辨率可以达到0.2 nm甚至更高，完全可以在有利的取向下将晶体的投影原子柱之间的距离清楚分开，透射电镜提供晶体原子排列直观像的能力正得到越来越广泛的应用。场离子显微镜（FIM）利用半径为50 nm的探针尖端表面原子层的轮廓边缘电场的不同，借助氦、氖等惰性气体产生的电离化，可以直接显示晶界或位错露头处原子排列及气体原子在表面的吸附行为，可达0.2～0.3 nm的分辨率。20世纪80年代初期发展的扫描隧道显微镜（STM）和80年代中期发展的原子力显微镜（SFM），克服了透射电子显微镜景深小、样品制备复杂等缺点，借助一根针尖与试样表面之间隧道效应电流的调控，在将针尖在表面作 x，y 方向扫描的同时，在保持隧道效应电流恒定的电路控制下，针尖将依表面的原子起伏而在 z 方向上下游动。这种移动经电信号放大并由计算机进行图像处理，可以在三维空间达到原子分辨率，得到表面原子分布的图像，其纵、横向分辨率分别达到0.05及0.2 nm，为材料表面表征技术开拓了崭新的领域。与此技术有关的利用近程作用力而设计出来的原子力显微镜等也在发展，在探测表面深层次的微观结构上显示了无与伦比的优越性。在有机分子的结构中，应用STM已成功观察到苯在Rh（3+）晶面的单层吸附，并且显示清晰的Kekule环状结构。

需要特别提及的是，近年来由于材料表面技术的发展，对确定表面层结构与成分的分析测试需求迫切。一种以X射线光电子能谱、俄歇电子能谱、低能离子散射谱仪为代表的分析系统的使用日益重要。其中X射线光电子能谱（XPS）——也称为化学分析光电子能谱（ESCA），是用单色的软X射线轰击样品导致电子的逸出，通过测定逸出的光电子可以无标样直接确定元素及元素含量。目前已成为从生物材料、高分子材料到金属材料的广阔范围内进行表面分析的不可缺少的工具之一。俄歇电子能谱（AES）由于俄歇电子在样品浅层表面逸出过程中没有能量的损耗，因此从特征能量可以确定样品元素成分，同时能确定样品表面的化学性质，借助电子束的高分辨率，故可以进行三维区域的微观分析。二次离子质谱（SIMS）是采用细离子束轰击固体样品，它们有足够能量使样品产生离子化的原子或原子团，二次离子被加速后在质谱仪中根据荷质比不同分类，从而提供包含样品表面各种官能团和各种化合物的离子质谱。在无法利用上述手段进行材料表面成分表征的情况下，可以采用红外光谱的衰减全反射（ATR）技术进行测试。ATR技术的优点是不需要进行复杂的分离，不破坏材料的表面结构，而且制样方法简单易行，可以得到高质量的表面红外谱图，是一种对材料特别是高分子材料很实用的表面成分分析技术。

2.3 材料性能的测试方法

材料性能的测试是所有测试项目最重要和最主要的内容之一。材料的使用性能通常包括力学性能（如硬度、强度、塑性、韧性和耐磨性等），物理性能（如磁性、弹性与滞弹性、热学性能、电学性能和光学性能等）和化学性能（如抗氧化性能和耐腐蚀性能等）。在实际使用时，通常仅侧重应用其某一方面的性能，但有时也要求较高的综合性能，即既要求较高的力学性能，又要求一定的物理性能和化学性能。

材料物理性能测试主要涉及的内容有材料的物理性质，微观上与电子组态、原子结构之间的关系，宏观上与材料的成分、组织结构、制造工艺及环境之间的关系及其应用。材料的物理性能，无论是电、磁、热、光、弹等各种性能，如非线性光学晶体的性能、如弹性、热导率、热膨胀、热容、热传导、热辐射、热电势、扩散系数、电导率、电阻、介电、磁性、铁磁性以及压电、铁电、热电、光电转换等，归根结底都是组成材料的原子及其电子运动的表现。例如，电学性能从根本上说是原子集合体中外层电子在运动中呈现出的一种现象；磁性主要是电子循轨运动及自旋运动的表现；热学性质及弹性基本上是原子间相互作用及热运动的表现等等。因此，研究物理性能需要了解原子及电子运动的一般规律。各种材料的物理性能千差万别，使用条件各式各样，在不同的具体材料和外界条件下常有不同的表现。材料的物理性能决定于材料的成分及组织结构，按照它们之间的关系，可将物理性能分为两大类：非组织敏感性能与组织敏感性能。非组织敏感性能又称内禀特性，如居里点、饱和磁化强度、热膨胀系数、弹性模量等。这类性能主要决定于材料的成分，在成分一定的情况下，一般不会因组织的改变而变化，但如果组织的变化引起了材料内部（如各相）成分的变化，则这类性能也将变化。组织效应性能指那些不但决定于成分，而且显著地依组织状态而变化的性能，如电阻率、磁导率、矫顽力、热导率、内耗等。这类性能在成分不变的情况下，会随着材料组织结构的改变而发生明显的变化。但是，材料可能出现的组织状态还是以成分为依据的，成分决定可能出现的组织及其变化，所以，不能认为组织敏感的性能与成分无关。组织敏感性能与非组织敏感性能既有区别又密切关联，如属于组织敏感性能的矫顽力、磁导率与属于非组织敏感性能的磁化强度密切相关。区分这两类性能有助于结合具体情况分析影响某种性能的主要因素，以便采取措施加以调控，这对设计材料成分及制定生产工艺，改善性能和探索新材料均有重要意义。还有要强调的是材料的物理性能测试对外界的条件很敏感，会随着实验与使用环境条件（如温度、外力、磁场、电场、辐射和化学介质等）而变化。因此，在进行材料物理性能测试时，应注意环境条件以及它们的变化过程，如导电过程、磁化过程、施外力的变化过程和加温的变化过程等等。如外加电场使电子运动得到定向加速，外加磁场使原子磁矩改变方向，加热使原子热运动加剧等等。还有，在同样的电场下，导体、半导体与绝缘体各有不同的表现，而在同样的磁场下，铁磁体、顺磁体与抗磁体也各有不同的表现等，显示出不同的材料具有不同的物理特性。

材料力学性能测试的内容很多，所涉及的面及领域较广，它基本覆盖了材料学、力学、数学、电学及电子计算机技术等学科。常规力学性能测试是科研、生产中最常用、最基本的试验方法。主要有拉伸、压缩、弯曲、扭转、硬度、冲击、剪切等静、动载试验方法，还有线弹性和弹塑性条件下断裂力学、平面应变断裂韧度、延性材料裂纹尖端张开位移、动态断裂韧度、疲劳裂纹扩展速率及门槛值，以及其他条件下材料断裂韧度的试验方法及影响材料断裂韧度的主要因素。试验方法上除静载荷试验外，还有动载荷试验；除用光滑试样外，还用缺口试样和带裂纹试样进行试验；除常温、大气环境下的试验外，还有高温、低温或腐蚀介质下的试验；除用标准试样外，还对实际零件或构件进行试验以及在复合载荷或模拟实际工况下进行试验等；试验研究的对象



包括钢铁、有色金属和合金、陶瓷、水泥以及新型材料、复合材料、高分子材料等。由于制件材料本身的多样性并且其服役条件是极端复杂的，这就造成力学性能测试条件的复杂化和多样化，因此，在材料力学性能测试过程需要考虑的参量很多，通常有：

1）温度：常温、中温、高温、低温，温度是有规律变化的，还是随机变化的等；

2）应力：拉、压、弯、扭、剪切、复合应力、应力是有规律变化的，还是随机变化的等；

3）应变：轴向、径向、表面、弹性、塑性、总应变等；

4）应变速率：低速、中速、高速、超高速等；

5）应力循环频率：低频、中频、高频、超高频等；

6）时间：瞬时、短时、长时、极短时、极长时等；

7）环境：空气、真空、控制气氛、腐蚀介质、核子辐射、高压、海水、水蒸气、高速飞行、宇宙空间等；

8）试样尺寸和形状：一般、特小、特大、棒状、板状、管状、矩形、漏斗形、丝状、带状、薄膜、环形、带缺口、带人工裂纹或缺陷、模拟实物小试样、全尺寸构件等。

材料力学性能的好坏，即，表征材料抵抗各种损伤作用能力的大小，是评价材料质量的主要判据，也是材料制件设计时选材和进行强度计算的主要依据。由于作用力特点的不同，如力的种类（静态力、动态力、摩蚀力等）、不同施力方式（速度大小及方向的变化，局部或全面施力等）、应力状态（简单应力：拉、压、弯、剪、扭；复杂应力：两种以上简单应力的复合）等的不同以及材料在受力状态下所处环境的条件（温度、压力、介质、特殊空间等），使材料在受力后表现出不同的行为，也显示出各种不同的力学性能。又如，一般来说，随着温度的升高，材料的强度降低而塑性增加；更为重要的是，不仅仅是温度高低的影响，在高温下载荷持续时间对材料的力学性能影响也很大。例如蒸汽锅炉及化工设备中的一些高温高压管道，虽然其承受的应力远小于工作温度下材料的屈服强度，但在长期的使用中，则会产生缓慢而连续的塑性变形，而且高温下材料强度也会随载荷持续时间的增长而降低。此外，在高温长时载荷作用下，材料的塑性也会显著降低，缺口敏感性增加，因而高温长时下的断裂往往呈脆性断裂。因此，材料在高温下的力学性能除载荷因素外，还必须考虑温度和时间这两个很重要的因素，在这三个因素的作用下材料的组织和结构都发生了一系列的变化，从而也反映了材料在高温长时下力学性能的变化。高温下的力学性能试验有蠕变试验、持久强度试验、蠕变裂纹扩展速率、蠕变疲劳复合试验及应力松弛试验等的试验方法。

目前在力学性能测试领域中，还需要解决三个尺度（大小尺度、时间尺度及环境尺度）问题，即如何将用小试样在实验室环境条件下进行试验于相当短的时间内发生变形和断裂所得到的试验结果，较准确地估计大尺寸机件在服役环境条件下于相当长的时间内发生变形和断裂时可能产生的结果。通常，材料强度越高，零件的结构强度也越高，有的指标如 K_{IC}、FATT、σ_{-1} 等能比较近似地反映实际零件在受载下的变形与断裂行为，即它们的具体数值大小能说明零件性能的优劣，这些指标通常也可称之为材料的结构强度。但是，应该强调的是，根据材料的力学性能评定机械构件受载时变形过载的行为，是一项极为复杂的任务，因为材料的力学性能与实际零件的强度是两个不同的概念，材料的力学性能一般是用形状比较简单、尺寸较小的标准试样以较简单的加载方式取得的，也就是表示材料在达到允许变形程度或断裂前所能承受的最大应力。而零件强度即结构强度一般是指其短时承受的能力及长期使用寿命，与结构因素、材料因素、加工工艺因素及使用因素有关。材料的力学性能与零件的结构强度之间有一定的联系，但它们之间又有很大的差别。这种差别主要表示如下：①实际零件往往同时受几种载荷的复合作用，当在不同应力状态下，塑性变形局部集中程度不同；②零件的尺寸和制造工艺与试样不同；③构件在实际工作情况下，它所处的环境与试样试验时是不同的。

近年来，新材料的快速发展，品种繁多，也给传统的材料力学性能测试技术和方法带来挑战。例如，复合材料由于组分不均匀和各向异性，使其变形和断裂过程与金属材料不同，这些性质以及它们引起的特殊力学行为是均质的、各向同性材料所不具备的，致使一般的金属力学性能测试方法并不适用于复合材料。因此，对复合材料力学性能测试涉及了组分材料（增强材料和树脂基体）及界面的力学性能试验，涉及到在准静态载荷下材料的各种基本受力状态（拉伸、压缩、弯曲和剪切）时的力学性能试验，以及在冲击载荷、交变载荷及长期载荷下材料的韧性、疲劳性能、蠕变和持久性能等特殊力学性能试验。并且，由于其变形和断裂过程的复杂性，试验数据的分散度相当大，对于复合材料一般采用弯曲、压缩、剪切等试验方法，目前仍缺乏最适宜的力学性能测试方法。这方面今后尚须继续加强研究，以能建立起标准化的测试方法。80年代以来，对使役条件下材料力学性能原位观测的发展尤为突出。一些单项性能测试新技术也得到发展，如对陶瓷、表面涂覆材料等的磨损行为与传统材料进行对比；对陶瓷材料的热冲击试验；对液氮温度范围内超导材料有关临界参数测定标准等。

随着人们对材料的力学性能和使用性能进行广泛研究和深入理解，显著促进了材料力学性能测试技术、理论、方法和设备的迅速发展。多年来，力学性能测试工作者与材料试验机设计和制造部门合作，不断设计和制造出各种不同类型、大致可反映制件实际服役条件的试验机。例如，使普通力学试验用标准试样在复合应力状态下进行力学试验的复合应力试验机，把两种以上的现有力学试验合并一起而能同时体现两种不同力学过程共同作用下材料力学行为的试验机（如研究疲劳、蠕变交互作用的疲劳蠕变复合试验机），使用机件模型甚至用真实机件作为试样在模拟机件真实服役条件的特定环境下进行力学性能试验的模拟试验机。为了减少人为误差、保证迅速获得精确一致的测试结果、减轻测试人员紧张而繁琐的劳动，并使测试数据迅速加以处理而进行反馈监控或直接用于生产实践（在线化），力学性能测试过程必须实现自动化。当今先进的国家均普遍采用了电测电控系统和电子计算机实现力学性能测试过程的全盘自动化。应用电子计算机还可解决力学性能测试中的复杂控制，如低周疲劳试验中的恒塑性应变控制、Neuber控制等。目前先进的力学性能测试技术和装备，基本上已经可以实现力学性能测试诸参数的控制、测量和记录的自动化与图表化，以适应现代力学性能测试中试验条件不断繁杂化，试验范围逐渐扩大化（为了满足超塑性材料、陶瓷材料、晶须和薄膜、复合材料、蜂窝结构材料等的测试）、试验数据更趋精确化而且试验过程实现自动化的要求。

3　材料表征与检测技术的展望

在人类发展的历史长河过程中，人们已经建立并积累了许多反映材料表面、内在的各种关于力学、物理、化学相关的材料性能指标，随着现代科学技术的发展、生产及经济建设的需要以及层出无穷的服务于高科技和现代文明需求的新材料的出现，人们还在不断地建立新的各种材料性能测试的指标体系和相应的测试方法，18世纪，材料的表征与分析基本上是肉眼观察和简单的称重衡量，材料制备与加工全凭经验，近代科学的发展使这些经验建立在物理、化学理论和实验的基础之上。尤其是近年来，由于近代物理学、化学、光学、声学、微电子学、材料科学、计算机技术、自动控制



技术等学科的迅速发展，提供了很多敏感元件、转换元件、检测器件、显示与记录装置等器材和技术，使材料测试技术出现了崭新的面貌，不仅使很多原来的测试仪器和方法得到很大的改进和更新，并且还建立了大量新的方法以及相应地创制了一系列新的设备，解决了以往不能解决的问题，实际上已经成为一种多门类、跨学科的综合性技术。

展望21世纪的材料检测技术，她正在朝着科学、先进、快速、简便、精确、自动化、多功能和综合性等方向发展。材料表征与检测技术既是传统的检测手段，又是高度现代化的研究手段，面对新技术、新材料的飞速发展，过去传统的常规性能检测遇到了极大的挑战。一方面由于采用近代的电子技术、光学技术、声学技术、电子计算机技术等新技术以及随之发展的各种现代化仪器设备，促进了材料检测技术的不断创新；另一方面，为了适应新材料、新技术的发展不断修改检测标准，使常规检验和深入研究紧密地结合起来，使材料检测技术更好地为新材料研究、开发和应用服务。因此，需要各有关学科包括物理、化学、数学、力学、机械、冶金、陶瓷、电子学、计算机等各领域专家的协同和努力，用新的现代化仪器和思想，集中探索研究材料中的微观现象，把宏观性能同微观现象的联系更深刻地揭示出来。从新材料的发展中，可以清楚地看到先进的材料表征与检测技术所起的作用。例如，用低压气相沉积法揭开了金刚石薄膜涂覆技术的新纪元，这种技术与超高压高温技术合成金刚石不同之处在于金刚石处于亚稳态条件合成，因此同时伴随着非金刚石相的碳析出，导致薄膜质量下降，这需要对膜的结构及其相组成有清楚的了解，于是应用X射线或电子衍射、拉曼散射技术来确定薄膜中碳原子的排列方式就成为极其必要的工作并且是揭示其规律的有效手段。但是，新材料的发展也提出一些难以用单项性能进行评价的材料特征。还有如金属材料的可焊性，材料的可加工性，高温熔盐气氛下材料的抗腐蚀性能等，这些特性涉及到的因素比较多，具体材料在使用场合提出的要求侧重也不一样，这些都给材料测试性能技术提出了更高的要求。因此，针对新材料发展带来的特殊性，不但需要发展一些新的测试方法和技术，还要考虑一个测试体系，以便对新材料特性按标准进行严格的测定。

现代分析测试技术和仪器的发展，对材料结构和性质的深入研究，极大地促进了对材料本质的了解。现代科学技术的发展，促使新材料的研究日益向微观层次深入，材料的结构从宏观到微观、介观，按研究的层次，包含了宏观组织结构、显微组织结构、原子或分子排列结构、原子中的电子结构等。对材料科学与工程来说，借助仪器设备进行结构观察和成分表征，并不是问题的全部，还有赖于解释观察结果的分析和建模技术的发展。这是因为计算机的运算速度、容量和可接近性日益提高，使以前认为不可能解决的问题，能迅速、可靠地得到解决，同时，因随之而来的计算费用大幅度下降，因此能够非常仔细和定量地处理所获得大量数据，极大地提高了材料研究、设计和生产的运算能力。基于理论上对材料性质的认识、精确的数字仿真技术能力以及先进的材料表征与检测技术水平的提高，材料科学已发展成一门定量的科学，如描述电子结构和晶体结构稳定性的定量计算，描述多相材料平衡与非平衡的热力学，解释晶体金属和聚合物中显微结构形成的流体动力学和不稳定性分析，等等。

总体上，材料表征与检测技术的发展具有如下的特点和趋势。

1）综合性　随着现代科学技术的飞速发展，新材料的不断涌现，把各类材料分别作为独立学科或从属于某一学科进行研究的方法已不能满足当今高科技发展的需求，必须综合考虑材料的合成制备和加工技术，并且结合组织结构和性质的现代分析测试技术和方法，才能满足新材料的研制和应用的需要。例如，原来各类相对独立的材料，如金属、陶瓷和高分子材料等，已经相互渗透、相互结合，各类材料的研究方法又可以互相借鉴、互相促进，如金属材料中的晶体缺陷类型及其理论、各种物理、力学性能测试方法和性能指标都是研究陶瓷和高分子材料值得借鉴和学习的，同样，陶瓷和高分子的制备方法等也为新金属材料的研究提供参考，所用的性能与结构的检测和分析仪器设备也大都可通用。当前的材料科学研究强调综合分析，因此，更希望分析仪器具有同机进行形貌观察、晶体结构分析和成分分析，即具有分析微相、观察图像、测定成分和鉴定结构等组合功能。近几年，一种安装在扫描电子显微镜上的EPSP自动分析系统，利用电子背散射花样（高角菊池衍射花样）测定样品表面微区的晶体结构和位向信息，最佳空间分辨率可达0.1 μm。再加上能谱分析仪，即可在同一仪器中同时获得晶体样品的微区成分、晶体结构和形貌特征，并且免除透射电子显微镜制样的困难，因此，已越来越广泛地应用于金属材料、电子材料及矿物材料研究领域中。

2）科学性　引进新的现代测试方法和技术加强和提高材料检测技术水平，积极采用现代高科技手段，应用微电子技术、计算机技术，运用统计学原理，对试验数据进行处理、分析和控制，提高水平和效率。例如采用多种敏感元件、变换器、检测器件、计算机、记录装置等器材和技术，它们不仅促使材料检验原有仪器方法的不断改进和深化，并且还导致发展了许多简便、快速、自动、能在线使用，以及精密复杂能同时解决多种问题的仪器和相应的试验方法，如能连续测定每批几十个样品的光谱、色谱等自动分析仪，能研究固体表面深度小于数十微米、直径小于数十纳米范围的各种表面分析和微区分析装置等。

3）细微性　21世纪已到了逐渐按需要设计材料以满足社会和科技日益增长要求的新阶段。现代科学技术的发展，促使新材料的研究日益向微观层次深入，随着科学技术、材料科学研究的发展，人们更希望在原子或分子尺度上直接观察到材料的内部结构。特别是在众多、层出无穷的新材料及其研究中，不得不提到纳米材料，无疑地，纳米材料科学技术将成为21世纪初最活跃的领域，除纳米材料外，还有纳米电子学、光电子学和磁学、纳米医学等，纳米尺度的研究已成为材料科学与工程新的焦点，它是了解材料磁性、电子学性质和光学性质的枢纽，成为新材料开发的基础。目前纳米材料及纳米技术已成为全世界科学技术的热点，因此，关于纳米材料研究、分析和检测评价的现代分析方法和技术的发展也成为材料科学研究工作者和理化检验工作者不容忽视的重点。

4）工程性　现代科学技术和新材料的发展，新的观点、学说和理论不断提出，在多种材料和多种性能测试中，力学性能是结构材料研究、生产、使用的基本参数，材料长期以来使用的力学性能判据的工程意义和通用性受到挑战，五大力学性能指标判据（σ_b、σ_s、δ、ψ、A_k）似乎已不再足以作为表征材料强度行为的全面性判据，从而使材料力学性能测试领域面临着革命性的飞跃发展与改革。例如，在高温性能测试研究方面的主要进展有：模拟高温机械“起动运行-停车”的循环过程，其变温技术主要采用高频加热。该技术比低循环疲劳更接近高温部件服役过程，但寿命前者比后者几乎要低一个数量级以上，蠕变疲劳交互作用测试既要求蠕变测试过程中严格的高温控制和精确的温度测量，又要有与低循环疲劳测试一样的试样同心度，同时还要有精确的电-液伺服应变或应力波形控制，它的循环热应力与循环机械应力同步（或异步），较等温蠕变-疲劳交互作用更进一步接近实际使役条件。此外，热机械疲劳寿命预测方法还有损伤力学法，各向异性模型，双温总应变区分法和循环损伤累积



(CDA) 模型等。当前力学性能测试技术，正向着无惰性电子化及广泛应用电子计算机以实现全盘自动化的方向发展。目前，在力学性能测试领域还出现了一些新的和值得进一步深入探讨的力学性能测试项目，如复合应力状态下的力学性能测试、特殊环境条件下的力学性能测试、损伤力学测试、力学断口分析、低周疲劳测试、疲劳蠕变交互作用测试、定量热疲劳测试、断裂力学测试、裂纹的萌生与扩展测试等等。这些情况下的力学性能试验过程包括几个变量，测试方法已变得十分麻烦，试验条件也非常复杂，以致超出试验设备所能监控的范围，其中许多方法只能在非常现代化的力学性能测试设备上进行。但是，由于人们对于各种不同条件下材料力学性能本质理解得还很不够，还缺乏科学化，因此在这方面有待解决和需要进一步深入研究的问题还很多。今后在力学性能测试领域中应引起重视和值得研究的问题如下。

①力学性能测试设备的进一步微型化与大型化。

②试验速度范围的进一步扩大和精确监控。

③力、位移、应力、应变、温度等参量更精确的测量、监控、显示和自动记录。

④适应先进可靠性设计的疲劳可靠性判据及其测试技术的开发。

⑤高温强度性能判据的快速试验方法；疲劳蠕变交互作用的最适宜判据及其测试方法。

⑥定量热疲劳的最适宜判据及其测试方法。

⑦非线弹性断裂韧度的最佳判据及其测试方法。

⑧各种典型构件服役时随机载荷谱的精确测定、合理编制及简化。

⑨复合材料以及发展的新材料最适宜的性能判据及其测试方法。

⑩特殊环境及介质条件下材料力学性能测试的开展与研究。

⑪广泛应用电子计算机和先进的无损检验技术，实现材料力学性能测试中的一些复杂监控和实验数据处理以及测试过程的自动化，进一步促进材料力学性能测试技术的发展。

⑫应采取宏观与微观相结合的方法，分析研究材料力学性能的物理本质。材料力学性能与零件结构强度之间有一定的联系，因为零件的结构强度主要取决于材料的力学强度。

5）先进性　19 世纪初期，英国设计和制造出 300t 卧式拉伸试验机，通过测定金属及其构件的力学性能判据，为机件强度计算提供了必要的基础资料。随后，机械式、液压式、电磁式等各种类型的材料试验机相继问世，测试设备由简到繁逐步改进。1949 年美国设计并制造出电子拉伸试验机，显著促进了金属力学性能测试的发展。20 世纪 60 年代以后，电子学、光学、声学、液压技术等获得迅速发展。为了适应上述情况，电子技术与无线电技术、自动控制技术、计算机技术、数字显示技术、电液伺服控制技术、应力-应变测量技术、近代无损检测技术、现代化仪器仪表等新技术，广泛应用到材料力学性能测试技术中去，使材料力学性能测试技术获得显著的提高。这样不但使材料力学性能测试设备本身更加精密、而且也能实现更精确的繁杂控制，完全可以满足上述力学性能条件日趋复杂化和多样化的要求。近十多年来，面对新技术、新材料的飞速发展，材料性能测试遇到了极大的挑战，也促进了测试技术不断更新，随着计算机技术的飞速发展，材料性能的自动化测试也已成为体现测试技术现代化的重要标志。除了在材料力学性能测试新技术的发展外，特别是材料结构新的表征方法也层出无穷。在材料成分和结构的分析方面，先进仪器的不断出现对材料科学与工程的飞速发展起到了决定性的作用。20 世纪 50 年代，用于材料成分和组织结构分析的工具主要是光学显微镜、X 射线衍射仪、红外光谱和紫外光谱等。目前，高分辨电子显微镜已经能够以原子级的分辨率显示原子的排列和化学成分，多种光谱仪能够测定材料表面的化学特性，隧道扫描显微镜能够测定材料表面和近表面原子的排列和电子结构，固态核磁共振能够测定聚合物体系的化学结构，还有双准直离子散射仪利用中能带电粒子的沟道效应和背散射离子的阻塞效应确定表面或界面上的原子结构，高分辨率电子损耗光谱仪利用散射电子束的特征能量损失可测定该表面上所吸附分子的振动模式或清洁表面的声子模式，俄歇能谱仪可用于测定表面几个原子层的化学成分，低能电子显微镜可用于显示表面缺陷结构，自旋极化分析仪可用于测量决定材料磁性能的与自旋有关的状态的能量分布，场离子显微镜和原子探针则可用于分析个别原子的图像，以及如同步辐射进行的广延 X 射线吸收精细结构测量、中子活化谱仪、毫微秒激光管光分析、超高压透射电子显微镜等。

编写：陈文哲（福建工程学院）



第2章　材料检测的数据处理与表述

1　材料检测中的数理统计方法

材料的表征，在很多情况下都是直接以测量的结果为基础来表述的，因此测量得到的检测数据的正确处理和表述就显得尤为重要，而要做到这一点，则必须倚赖于数理统计的理论和方法。

1.1　数理统计的基本概念

1.1.1　总体和样本

（1）总体

统计是针对大量的观察或实验的结果而言的，在材料检测中，符合一定条件的众多被研究的材料的群体和集合就叫做总体，简言之，总体即是所研究对象的全体。

（2）样本

从总体中抽取一部分实测的材料的个体或单位的集合就称作样本，样本是总体中的一部分，是总体的结构单元。

样本中含有的个体的数目就叫做样本的容量。

组成样本的每一单位或个体就叫做样品。在材料检测中，样品指的就是从材料样本中所抽取的实测的供检测的单样。

样本是具体的研究对象，因而它必须具有代表性，必须确实能在一定程度上客观地反映所研究材料的总体。

1.1.2　随机变量和分布函数

科学实验中常会碰到：在相同的试验条件下，对同一个实验进行多次的重复试验，却得不到重复不变的结果，这表明该试验结果具有不确定性。这类不能事先肯定会发生什么的现象就叫做随机现象，随机现象的表现或结果具有不确定性。

尽管随机现象是千变万化的，但大量试验的结果仍是可以发现它的变化是有着一定的规律性的，而在试验中所可能出现的结果的量，就被称为随机变量。用来描述随机变量 X 取值的概率的函数就叫做分布函数 $F(x) = P\{X \leqslant x\}$，$P$ 为概率，$x \in (-\infty, +\infty)$。

随机变量的取值是与概率分布有关的，根据它的取值情况的不同，可以分为以下两种：

1）离散型随机变量　其取值仅是有限个，或是可列的无穷多个。

2）连续型随机变量　其取值是充满某一区间的，并且其落在任一区间的概率也是确定的。

常用的离散型分布函数有：二项分布、泊松分布、几何分布等。常用的连续型分布函数有：正态分布、均匀分布、指数分布等。

1.1.3　分布函数

（1）正态分布和标准正态分布

当一测量过程受到许多微小的随机误差影响时，测量的总误差就服从正态分布，正态分布曲线可以由下列概率密度函数 $F(x)$ 来表示：

$$F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right] \quad -\infty < x < \infty \tag{1.2-1}$$

式中，x 为各个测定值；μ 为总体平均值；σ 为总体标准差。

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x-\mu)^2}{n}} \tag{1.2-2}$$

通常用 $N(\mu, \sigma^2)$ 来表示均值为 μ，方差为 σ^2 的正态分布。

讨论正态分布曲线，令 $u = \frac{x-\mu}{\sigma}$　(1.2-3)

则

$$f(u) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-u^2/2} \tag{1.2-4}$$

这样，原来均值为 μ，标准差为 σ 的正态分布函数就变成均值为0，标准差为1的标准正态分布函数，记为 $N(0, 1)$。u 为标准正态分布的随机变量，标准正态分布因此又可称为 u 分布（图1.2-1）。

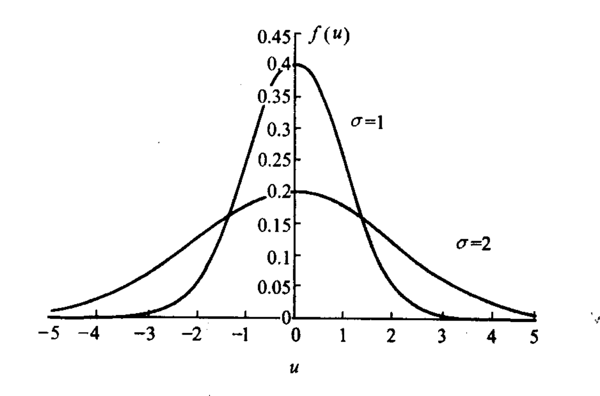


图1.2-1　标准正态分布的概率密度曲线

因此概率 $P(a \leqslant x \leqslant b) = \int_a^b \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\mu}{\sigma}\right)^2\right]dx$

$$\xrightarrow{u=\frac{x-\mu}{\sigma},\ du=\frac{dx}{\sigma}} = \int_{(a-\mu)/\sigma}^{(b-\mu)/\sigma}\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{-u^2/2}du \tag{1.2-5}$$

可以看出，经过积分变量变换后，对于任何正态分布就只需对 u 积分即可，标准正态分布表（附表1）就是这样的表，由于积分变量为 u，因此它也可称为 u 分布表。

（2）与正态分布有关的样本分布

1）t - 分布　统计学可以证明：在 σ 未知而以样本的标准偏差 S 来代替 σ 时，此时遵守的将是 t - 分布。

若 $x_1, x_2, \cdots x_n$ 是由服从正态分布的总体中随机抽取的样本值，那么统计量

$$t = \frac{\bar{x}-\mu}{S_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x}-\mu}{S/\sqrt{n}} \tag{1.2-6}$$

为服从自由度 $\nu = n-1$ 的 t - 分布。$\bar{x}$ 为样本均值，n 为样本数，ν 为自由度。ν 的定义为：和的项数减去该和中各项满足的约束条件数。

2）X^2 - 分布　如果从一个正态总体中，抽取出随机变量 x_i，则各随机变量 x_i 与总体均值 μ 之差对总体标准差 σ 的比值，即 $(x_i-\mu)/\sigma$，也服从正态分布，它们的平方和称为 X^2（读成卡方），

$$X^2 = \sum\left(\frac{x_i-\mu}{\sigma}\right)^2 = \frac{(n-1)S^2}{\sigma^2} \tag{1.2-7}$$

X^2 可以用来判断观察值和理论值之间的偏离是否显著以及用于估计总体参数 σ^2。

3）F - 分布　两个独立的 X^2 - 分布随机变量各自除以自己的自由度之后的比值的分布为 F - 分布。

因此，从式（1.2-6）可知 $F = \left(\frac{S_1^2}{\sigma_1^2}\right)/\left(\frac{S_2^2}{\sigma_2^2}\right)$，



如 $\sigma_1^2=\sigma_2^2$ 成立，则 $F=S_1^2/S_2^2\ (S_1^2>S_2^2)$ (1.2-8)
所以 F－分布主要可用于检验方差的显著性。在一些要求方差一致性的假设检验中，就必须先进行 F 检验。

正态分布及其样本分布 t－分布、F－分布、x^2－分布在分析测试中有着极其广泛的应用。

此外，其他一些分布在分析测试中也有不少应用，例如：数字计算、数据修约要用到均匀分布；试验的成功性要用到二项分布，色谱分析理论也要用到二项分布；放射性测量要应用泊松分布；指数分布则广泛应用于可靠性寿命试验等等。

1.2 参数估计

若已确认某一测量数据的总体服从某一分布（在测量中，较多的为服从正态分布），从分析测试中所获得的样本的实验数据，就可用来对样本总体的特征值如总体均值 μ、总体的方差 σ^2 等作出参数估计。参数估计可分为点估计或者区间估计。

1.2.1 总体参数的点估计

点估计是用于估计一个总体的单一特征数，例如总体均值 μ，总体方差 σ^2 等。统计上可以证明，样本的算术平均值 $\bar{x}$ 应是总体均值的无偏和一致性估计值，样本的标准偏差 S 也是总体标准差 σ 的无偏和一致性估计值。

除了已常用的 $\bar{x}$ 和 S 外，通常还可以利用极差 R 来近似估计总体的标准差 σ，极差 R 定义为：一组数据中最大值与最小值之差。在重复或复现性条件下，单次测量结果的标准差就可以用 $S=R/d_n$ 来估算，d_n 是与测量次数 n 有关的系数，d_n 取的数值如表 1.2-1。

表 1.2-1 校正系数表

测定次数	2	3	4	5	6	7	8	9
d_n	1.13	1.64	2.06	2.33	2.53	2.70	2.85	2.97

此外，中位值 $\tilde{x}$ 也可用来近似估计总体的均值，样本中位值的定义为：将一组样本数据按从小到大次序排列后，样本容量 n 为奇数时，处在正中间的那个测量值就是中位值；若 n 为偶数时，中位数即是中间两个测量值的算术平均值。

1.2.2 总体参数的区间估计

期望一个总体参数在指定的概率下所可能落入的一段极差范围内的数值，就叫做置信区间。估计在一定概率下的总体参数的置信区间时，这一定概率就叫做置信概率 P，又叫做置信水平。它与显著性水平 α 的关系是 $P=1-\alpha$。α 即表示小概率事件发生的概率，或者是指存在着显著性的水平。

根据概率论的中心极限定理可知：随机变量 X 的 n 个独立观察值的算术平均值 $\bar{x}$，大致呈均值为 μ，方差为 σ^2/n 的正态分布，

即
$$u=\frac{\bar{x}-\mu}{\sigma_{\bar{x}}}=\frac{\bar{x}-\mu}{\sigma/\sqrt{n}} \qquad (1.2\text{-}9)$$

同时，又根据式 (1.2-6)、式 (1.2-7)，并且 u、t 均可取正负值，所以可推导出常用的正态分布的区间估计的计算公式如表 1.2-2。

表 1.2-2 区间估计的计算公式

被估计的总体参数	条件	统计量	置信区间
μ	σ^2 已知	$U=\frac{(\bar{x}-\mu)}{\sigma/\sqrt{n}}$	$\left(\bar{x}-\frac{\sigma}{\sqrt{n}}u_{\frac{\alpha}{2}},\ \bar{x}+\frac{\sigma}{\sqrt{n}}u_{\frac{\alpha}{2}}\right)$

续表 1.2-2

被估计的总体参数	条件	统计量	置信区间
μ	σ^2 未知	$t=\frac{(\bar{x}-\mu)}{S/\sqrt{n}}$	$\left(\bar{x}-\frac{S}{\sqrt{n}}t_{\frac{\alpha}{2},(n-1)},\ \bar{x}+\frac{S}{\sqrt{n}}t_{\frac{\alpha}{2},(n-1)}\right)$
σ^2	μ 已知	$x^2=\frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i-\mu)^2}{\sigma^2}$	$\left(\frac{\left(\sum_i^n(x_i-\mu)\right)^2}{x^2_{\frac{\alpha}{2}}},\ \frac{\left(\sum_i^n(x_i-\mu)\right)^2}{x^2_{1-\frac{\alpha}{2}}}\right)$
σ^2	μ 未知	$x^2=\frac{(n-1)\ S^2}{\sigma^2}$	$\left(\frac{(n-1)\ S^2}{x^2_{\frac{\alpha}{2},(n-1)}},\ \frac{(n-1)\ S^2}{x^2_{1-\frac{\alpha}{2},(n-1)}}\right)$

在材料检测中，测量结果常采用总体均值的置信区间来表示。如测得某材料中汞含量为，$\bar{x}=2.01$（微克/克），抽样 9 个，$S=0.11$，那么该材料中置信概率为 99% 的汞含量的置信区间为：$\bar{x}\pm t_{0.005,8}\times S/\sqrt{9}$，查附表二 t－分布表得 $t_{0.005,8}=3.355$，因此可得 2.01 ± 0.12（$\mu g/g$）。

1.3 假设检验

在测量中，常用到数理统计中的假设检验，即是用随机样本中的测定值来检验关于总体有关参数（如总体均值 μ，总体标准差 σ 等）在统计上是否相等的假设。通常总是先根据实际问题，来提出对随机变量的一种论断，称为统计假设，记为 H_0。然后，从分析样本中获取的信息，对 H_0 假设的真伪进行判断，称为检验假设。最终，根据事件概率的大小，对假设作出接受或是不接受的判断。

一般来说，假设检验应包括以下几个步骤。

1）建立原假设 H_0 和备选假设 H_1 例如：H_0：$\bar{x}=\mu$ 或者 H_0：$S\neq\sigma$，即是假设样本算术平均值 $\bar{x}$ 与总体均值 μ 之间没有偏倚，或样本标准偏差 S 与总体标准 σ 之间没有偏倚，也就是说它们之间不存在系统误差。如是 H_1：$\bar{x}\neq\mu$ 或者 $S\neq\sigma$，即是假设它们之间存在着系统误差。

2）根据分析测得的样本测定值，例如 μ，S 等，再按照一定的概率分布类型，如 u 分布，t 分布，F 分布等，计算出被检验的统计量，如 u，t，F 等。

3）选定一显著性水平 α，它和置信度 P 的关系是 $P=1-\alpha$。用选定的 α 及样本的自由度值 γ（$\gamma=n-1$），在相应的概率分布表中查出其拒绝域的临界值，如 u_α，t_α，f_α。

4）作出判断和结论。如果被检验的统计量的计算值小于查得的临界值，即这计算值是落在一定置信度下的置信区间内〔即接受区域内〕，此时就应接受 H_0，结论是不存在偏倚；反之，如计算值大于临界值，即计算值落在置信区间之外的拒绝域内，此时就应接受 H_1。要指出的是，如果 H_1 仅为不等式，则舍弃区间应为相等的两部分，分置于要检验的分布曲线的两端，这就称做双侧检验。如果 H_1 是已给出方向的不等式，则舍弃区间应集中于曲线相应的一端，这就称为单侧检验。显然双侧与单侧检验的区间是不一样的，可见示意图 1.2-2 和图 1.2-3。

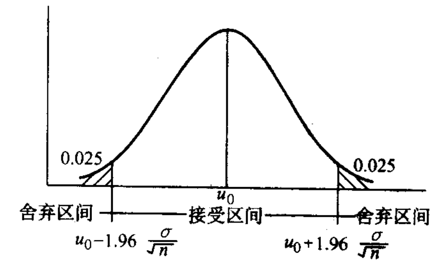


图 1.2-2 双侧检验示意图



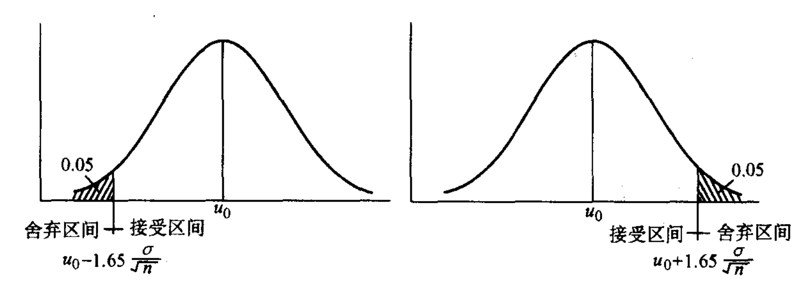


图 1.2-3 单侧检验（下侧和上侧）示意图

常用的检验公式见表 1.2-3 和表 1.2-4。

表 1.2-3 单个正态总体参数的假设检验的方法

No.	原假设 H_0	备选假设 H_1	统计量	在显著水平 α 下，拒绝 H_0，如果
1	$\mu=\mu_0$（已知 σ_0）	$\mu\neq\mu_0$ $\mu>\mu_0$ $\mu<\mu_0$	$u=\dfrac{\bar{x}-\mu_0}{\sigma/\sqrt{n}}$	$\|u\|>u_{\alpha/2}$ $u>u_\alpha$ $u<-u_\alpha$
2	$\mu=\mu_0$（未知 σ_0）	$\mu\neq\mu_0$ $\mu>\mu_0$ $\mu<\mu_0$	$t=\dfrac{\bar{x}-\mu_0}{S/\sqrt{n}}$	$\|t\|>t_{\alpha/2}$ $t>t_\alpha$ $t<-t_\alpha$

表 1.2-4 双正态总体参数的假设检验的方法

原假设 H_0	备选假设 H_1	统计量	在显著性水平 α 下，拒绝 H_0，如果
$\mu_1=\mu_2$（已知 σ_1，σ_2）	$\mu_1\neq\mu_2$ $\mu_1>\mu_2$ $\mu_1<\mu_2$	$u=\dfrac{\mu_1-\mu_2}{\sqrt{\dfrac{\sigma_1^2}{n_1}+\dfrac{\sigma_2^2}{n_2}}}$	$\|u\|>u_{\alpha/2}$ $u>u_\alpha$ $u<-u_\alpha$
$\mu_1=\mu_2$（未知 σ_1，σ_2，但相等）	$\bar{x}_1\neq\bar{x}_2$ $\bar{x}_1>\bar{x}_2$ $\bar{x}_1<\bar{x}_2$	$t=\dfrac{\bar{x}_1-\bar{x}_2}{S_{合并}}\cdot\sqrt{\dfrac{n_1n_2}{n_1+n_2}}$	$\|t\|>t_{\alpha/2}$ $t>t_\alpha$ $t<-t_\alpha$
$\sigma_1=\sigma_2$（已知 μ_1，μ_2）	$\sigma_1\neq\sigma_2$ $\sigma_1>\sigma_2$ $\sigma_1<\sigma_2$	$F=\dfrac{(n_2-1)\sum_{i=1}^{n_1}(x_i-\mu_1)^2}{(n_1-1)\sum_{i=1}^{n_2}(x_i-\mu_2)^2}$	$F>F_{\alpha/2}$或 $F<F_{1-\alpha/2}$ $F>F_\alpha$ $F<F_{1-\alpha}$
$S_1=S_2$（未知 μ_1，μ_2）	$S_1\neq S_2$ $S_1>S_2$ $S_1<S_2$	$F=\dfrac{S_1^2}{S_2^2}(S_1^2>S_2^2)$	$F>F_{\alpha/2}$或 $F<F_{1-\alpha/2}$ $F>F_\alpha$ $F<F_{1-\alpha}$
$\bar{d}=d_0=0$	$\bar{d}\neq d_0$ $\bar{d}>d_0$ $\bar{d}<d_0$	$t=\dfrac{\bar{d}-d_0}{S_d/\sqrt{n}}$	$\|t\|>t_{\alpha/2}$ $t>t_\alpha$ $t<-t_\alpha$

必须指出，进行假设检验的基本条件是：

1）样本要有代表性；

2）测量次数要足够多；

3）测量数据应服从一定的分布。

在分析测试中，假设检验可应用在：

1）一个系列测定平均值与已知值（或标准值）的比较。

2）两个平均值的比较。

3）一个系列测定的标准偏差与已知值（或标准值）的比较。

实际工作中，可以运用计算机来进行假设检验的数据计算，excell 以及 MATLAB、SPSS 等软件都提供有参数检验的程序。

1.4 抽样理论

抽样设计是数理统计中的一个重要分支。在材料检测中，实验的对象只能是所研究对象中的一部分，这就存在着一个如何正确抽样的问题。

1.4.1 采样的一般原则

材料的表征是评判材料优劣的重要依据，因此采集有代表性的材料样品就成为整个材料检测工作中的重要环节。经验表明，采样误差往往大于分析误差。因而，必须重视样品的采集，把从样品收集一直到分析测量作为一个整体来看待，并对其中的每一环节都实施必要的质量保证。

对任何材料的采样都必须考虑采样的一般准则，即：样本的采集要具代表性，样本的抽样应符合随机性。此外，样本采集的记录应准确无误，样本在运输中和保存时应防止其成分发生变化及沾污。

国际标准化组织（ISO）及我国有关部门都对采样、样品保存、管理制订了一系列标准。针对不同材料的取样，应该参照相关的标准进行。

1.4.2 试样的代表性

从待试验对象的总体中去抽取试样之前，必须先考虑被抽取的试样要具有足够的代表性。样品的代表性应体现在时间、空间及理化特性上。为体现时间分布的代表性，必须合理选定时间和频度；为体现空间位置的代表性，必须合理选定取样点、取样部位（表里、分层…等）以及取样（颗粒）大小。应该注意，只有抽取的样本能够正确代表样品的总体时，分析结果才有意义。

取样有没有代表性，最主要的是取决于被测材料物质的均匀性与稳定性。由于物理、化学、生物、环境条件和制造工艺等影响因素的作用，物质的化学成分往往随空间和时间变化，如果对被测物质的均匀性与稳定性没有必要的了解，就随意地抽取少数样品进行试验，不仅会引人系统误差，增大随机误差，甚至会导致错误结论，因此要获得可靠的试验结果，首先还要研究被试验对象的均匀性与稳定性。

一般来说，检验物质均匀性的办法如下。

1）随机地抽取一定数目的样品，用已知不确定度的分析方法去进行测定，若测定 n 个样品的标准偏差与方法本身的标准偏差相一致，则可断定被测物质是均匀的。

2）对随机抽取的 n 个样品中的一个进行重复测定，测得标准偏差 S_1，再对其余（$n-1$）个样品进行单次测定，测得标准偏差 S_2，然后再进行 F 检验。

为了保证样品对总体的代表性，原始样品的量总是较大的，因此也常常是不均匀的，这就必须要有一系列的样品的处理过程，例如钻取、粉碎、研磨、过筛、缩分等。同时还要求在整个处理过程中，样品的组成不能发生变化，所以样



品必须具有足够的稳定性，并且在试样的处理过程中，还必须采取一系列的措施来防止样品的组成发生变化，例如吸湿、吸二氧化碳、氧化等。还要注意盛放实验的容器应是惰性的，并具有良好的密封性。

1.4.3　抽样的随机性

（1）随机抽样

为了保证能从样本的统计特征来推断总体的特征，抽样时就必须服从统计学对抽样的要求，那就是随机性，按随机抽样原则进行采样而构成的样本，是对检测数据进行统计分析和推断的基础。它应包括：

1）总体中所有个体被抽取的机会应相等；

2）总体中每次个体的抽取必须是相互独立的。

（2）随机抽样的方法

一般常用的随机抽样方法有单纯随机抽样法，机械抽样法、多级抽样法和分层抽样法等。

1）单纯随机抽样法　此法适用于采样单元之间差异不太大的情况，但较繁琐、费时。具体方法为对总体的全部抽样单元编号，然后用抽签法或用随机数字表在编号范围内抽取若干数，相应于这些编号的抽样单元便组成一个随机样本。

2）机械抽样法　将总体中的抽样单元按一定顺序排列，每隔若干单元抽取一个单元，这种抽样方法称作机械抽样法或系统抽样法。该法比单纯随机抽样法易于实行，当被抽取的单元在总体中分布较均匀时，样品的代表性较佳。抽样样本的计算也与随机抽样法相同。但当对某种呈现周期性（或间隔性）变化的项目进行机械抽样时，则可能出现较大偏差，特别是当选定的抽样间隔和该周期一致时，则样本中包含的测量值就无法反映其变化情况，样本对总体的估计就会偏离。

（3）多级抽样法

对于大总体，往往要采取分阶段抽样的方法，这种方法就称为多级抽样。其办法是先按简单随机抽样方法或机械抽样方法抽取总体中 n 个一级单位（总体中的样本容量为 N 个）然后再在这 n 个一级单位中（每个一级单位中各含 M 个样本）分别抽取 m 个二级单位，如此，直到抽得最基础单位（最小单位）。

（4）分层抽样法

将总体按一些重要特征分成几个层次，在每一层次中用单纯随机抽样或机械抽样法各抽取适当数目的采样单元组合成一个样本，这种方法称为分层抽样法。当总体由几个具有不同特征的部分组成时，用分层抽样法组成的样本一般具有较好的代表性。

1.5　试验设计

试验设计即是试验方案的设计，它的基本任务就是：合理地安排实验，研究实验结果与影响因素之间的关系，确定影响因素的主次，从而寻找出最佳的试验条件，因此通常又叫做试验优化。其方法应具有试验次数少、计算简便、效益显著、可靠性高以及适用面广等特点。试验优化已成为获取试验信息的最优化的现代科技技术，成为科学实验、质量管理的一个重要工具。

1.5.1　试验设计的内容和应用

（1）试验设计的内容

试验设计涉及到的内容十分丰富，国内外实践表明，试验设计主要包括了以下一些内容。

1）科学、合理地安排试验：可以大大减少试验次数，缩短试验周期，提高经济效益。

2）对影响试验的因素可进行直观分析、方差分析和回归分析：能在众多的因素中分清主次，找出影响指标的主要因素和试验因素与结果指标之间的相互影响规律（相关性和交互作用），建立真实反映事物变化规律的数学模型以及获得描述对象的特征数据。

3）对试验条件可进行优化以获得最优的试验方案：在试验中能迅速地找出进一步试验的方向，并最终能获得最优的试验方案。

4）可以获得更多的试验信息：例如试验误差的大小，预估试验指标值及其波动范围等等。

（2）试验设计的应用

在材料试验研究中，试验设计技术已被用于指导许多方面的研究工作，例如

1）物理化学、结构化学等基础性化学研究；

2）产品、原料等的常规分析；

3）材料试验；

4）材料制造过程的实验室研究。

许多材料制造工艺的改进和新工艺的开发，都需要利用试验设计技术来强化或改革工艺、改进设备、提高产品质量和产率、原料或副产物综合利用率等。

1.5.2　常用的试验设计方法

常用的试验设计方法有：

（1）正交设计

在多因素试验设计中，已被广泛使用的正交设计法，是一种既能减少试验次数，又能获得可靠结果的多因素的优选方法。正交设计是利用一套规格化的表格来安排试验。这种表就叫正交表。

正交表用 $L_n(t^m)$ 符号表示，其中 L 表示这是一个正交表；m 表示可允许考察的因素的个数，在表格中代表有 m 列；t 表示被考察因数的水平数，在表格中表示每一列中由 t 种数字组成；n 表示需要做的试验的数目，在表格中有 n 行。

常用的正交设计表见表 1.2-5 ~ 表 1.2-10。

表 1.2-5　正交表 $L_4(2^3)$

试验号＼列号	1	2	3
1	1	1	1
2	2	1	2
3	1	2	2
4	2	2	1

表 1.2-6　正交表 $L_8(2^7)$

试验号＼列号	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	2	2	1	2
2	2	1	2	2	1	1	1
3	1	2	2	3	2	2	1
4	2	2	1	2	1	2	2
5	1	1	2	1	1	2	2
6	2	1	1	1	2	2	1
7	1	2	1	1	1	1	1
8	2	2	2	1	2	1	2

表 1.2-7　正交表 L_{12} (2^{11})

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	1	1	1	2	2	1	2	1	2	2	1
2	2	1	2	2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	2	2	2	1	2	2	1	1
4	2	2	1	2	1	2	2	2	1	2	1
5	1	1	2	1	2	2	2	2	1	2	2
6	2	1	1	1	2	1	1	2	1	1	1
7	1	2	1	1	1	1	2	2	2	1	2
8	2	2	2	2	2	1	2	1	1	1	2
9	1	1	1	2	1	2	1	1	1	1	2
10	2	1	2	1	1	2	2	1	2	1	1
11	1	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1
12	2	2	1	1	2	2	1	1	2	2	2

注：任意两列的交互列都不在表内。

表 1.2-8　正交表 L_9 (3^4)

试验号 \ 列号	1	2	3	4
1	1	1	3	2
2	2	1	1	1
3	3	1	2	3
4	1	2	2	1
5	2	2	3	3
6	3	2	1	2
7	1	3	1	3
8	2	3	2	2
9	3	3	3	1

注：任意两列的交互列是另外两列。

表 1.2-9　正交表 L_8 (4×2^4)

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5
1	1	1	1	1	1
2	1	2	2	2	2
3	2	1	1	2	2
4	2	2	2	1	1
5	3	1	2	1	2
6	3	2	1	2	1
7	4	1	2	2	1
8	4	2	1	1	2

表 1.2-10　正交表 L_{16} (4^5)

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5
1	1	2	3	2	3
2	3	4	1	2	2
3	2	4	3	3	4
4	4	2	1	3	1
5	1	3	1	4	4
6	3	1	3	4	1
7	2	1	1	1	3
8	4	3	3	1	2
9	1	1	4	3	2
10	3	3	2	3	3

续表 1.2-10

试验号 \ 列号	1	2	3	4	5
11	2	3	4	2	1
12	4	1	2	2	4
13	1	4	2	1	1
14	2	2	4	1	4
15	2	2	2	4	2
16	4	4	4	4	3

注：任意两列的交互列是另外三列。

根据正交试验的结果，经直观分析，就可以找出最佳试验条件，还可以用方差分析来检验试验因素的显著性。对于有交互影响的因素，例如 A、B、C 因素，在用正交表试验时，还必须要知道，如 A×B 或 A×C 这些交互因素应放在表中的第几列。此时可以根据专门的交互作用表来进行安排。例如 L_8 (2^7) 就附有二列间交互作用表。

如研究一新的光度分析体系，试验的因素有酸度（稀盐酸，mol/L），温度（T℃），反应时间（min）以及显色剂浓度（%）等条件的影响，试验的水平如下：

因素	显色剂浓度	显色时间	酸度	温度
水平 1	1.0	5	0.2	25
水平 2	2.0	20	0.5	70

试验需考虑显色剂浓度与酸度之间、显色剂浓度与显色时间之间的交互作用，因此选用 L_8 (2^7) 正交表，并按 L_8 (2^7) 交互作用表 1.2-11 设计。

表 1.2-11　$L_8(2^7)$ 二列间交互作用表

1	2	3	4	5	6	7	列号
(1)	3	2	5	4	7	6	1
	(2)	1	6	7	4	5	2
		(3)	7	6	5	4	3
			(4)	1	2	3	4
				(5)	3	2	5
					(6)	1	6
						(7)	7

如果在正交表中将因素 A 和 B 分别放在第一列和第二列，则从上述表中可看到 (1) 和 (2) 的横行与纵列相交数 3，那就是说 A×B 应放在第三列，C 放在第四列，则 A×C〔(1) 与 (4) 相交数为 5〕应放在第五列，B×C〔(2) 与 (4) 相交数为 6〕应放在第六列。因而可得表 1.2-12。

表 1.2-12　按 $L_8(2^7)$ 二列间交互作用表安排的试验及其结果

试验号 \ 因素	1 显色剂浓度 A		2 酸度 B		3 A×B	4 显色时间 C		5 A×C	6 e	7 温度 D		吸光度
1	1	1.0	1	0.2	1	1	5	1	1	1	25	0.650
2	1	1.0	1	0.2	1	2	20	2	2	2	70	0.740
3	1	1.0	2	0.5	2	1	5	1	2	2	70	0.710
4	1	1.0	2	0.5	2	2	20	2	1	1	25	0.730
5	2	2.0	1	0.2	2	1	5	2	1	2	70	0.700
6	2	2.0	1	0.2	2	2	20	1	2	1	25	0.730
7	2	2.0	2	0.5	1	1	5	2	2	1	25	0.620
8	2	2.0	2	0.5	1	2	20	1	1	2	70	0.670



续表 1.2-12

试验号＼因素	1 显色剂浓度 A	2 酸度 B	3 A×B	4 显色时间 C	5 A×C	6 e	7 温度 D	吸光度
T_1	2.83	2.82	2.68	2.68	2.76		2.73	
T_2	2.72	2.73	2.87	2.87	2.29		2.82	
$T_1/4$	0.707 5	0.705 0	0.670 0	0.670 0	0.690 0		0.682 5	
$T_2/4$	0.680 0	0.682 5	0.717 5	0.717 5	0.697 5		0.705 0	
极差	0.027 5	0.022 5	0.047 5	0.047 5	0.007 5		0.022 5	

因素6应为B×C交互作用。由题意知B×C交互作用可不予考虑，因此因素6用e来表示除前述因素外的其它误差。6列中水平1，水平2的试验号排序由 L_8（2^7）正交表给定。

试验的安排结果，由各因素不同水平吸光度平均值的极差值大小可直观分析，显色时间和A×B的交互作用是最主要的，其次是显色剂浓度（显色剂的试验浓度都是过量的），再次是酸度和温度，而A×C影响最小，可不必考虑。对于有交互效应的试验因素来说，此时，首先应该先区分两类因素：

① 不涉及交互作用的因素（或交互作用可不考虑的因素），它们的水平选择仍和以前一样，可选平均值中指标较好的。②有交互作用的因素，它们的水平的选取值，无法直接选择，必须画出二元表和二元图后，才能加以选择。

对于该研究来说，①温度和显色时间不涉及交互作用，它们可选平均吸光度高的水平，也就是温度为70℃，显色时间为20 min。②显色剂浓度和酸度有交互作用，那就要画出相应的图表。

从图1.2-4可以看出，1%显色剂，0.5 mol/L酸度的吸光度与2%显色剂，0.2 mol/L酸度的吸光度都比较高，但后者更高，这表明，适当提高显色剂浓度将有助于灵敏度的提高。于是最佳试验条件应是2%显色剂，0.2 mol/L酸度，显色温度70℃，显色时间20 min。

酸度＼吸光度＼显色剂浓度	1% 平均值	2% 平均值
0.2 mol/L	(0.65+0.74)/2=0.695	(0.70+0.73)/2=0.715
0.5 mol/L	(0.71+0.73)/2=0.720	(0.62+0.67)/2=0.645

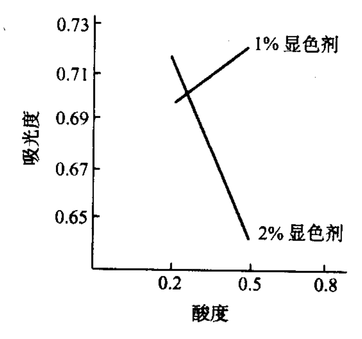


图 1.2-4 交互作用的比较

(2) 均匀设计

由我国数学家方开泰和王元等利用数论方法构造的均匀试验设计表则不考虑试验数据的整齐可比性，而让试验点在试验范围内充分地均衡分散，因而可以从全面试验中挑选比正交试验设计更少的实验点作为代表进行试验．均匀试验设计的突出优点是试验工作量很少，特别适用于水平数较多时的试验安排。但它与正交表是不同的，不仅表中各列的地位不平等，而且各因素安排在表中的位置也是不能随便变换的，需根据试验中欲考察的实际因素数，依照附在每一张均匀设计表后的使用表来确定因素所对应的列号．例如用 U_{11}（11^{10}）安排2因素11水平的试验，因素安排在第1列与第7列；5因素11水平试验则安排在第1，2，3，5，7列。

试验安排的特点使试验数据失去了整齐可比性，由于实验次数较少，结果分析与正交设计也就有所不同，一般应采用多元线性回归分析。但均匀设计表安排统计的因素水平数较多，水平间隔较小，研究因素的范围宽，试验点在整个试验区域内分布均匀，试验结果就具有较好的代表性，因此也可采用直观分析法。一般来说，指标最佳试验点所对应的试验条件，即使不是全面试验中最好的条件，往往也是接近于全面试验中最佳条件的试验条件。

例如用均匀设计表 U_{13}（13^{12}）安排石墨炉原子吸收分析试验，研究灰化温度 T_c、灰化时间 t_c、原子化温度 T_a、原子化时间 t_a 对测定钯吸光度 A 的影响．根据均匀表的使用要求，试验因素分别安排在第1，6，8，10列上，试验结果见表1.2-13。

表 1.2-13 按 U_{13}（13^{12}）均匀表安排的试验及其结果

试验	第1列 水平	第1列 T_c/℃	第6列 水平	第6列 t_c/℃	第8列 水平	第8列 T_a/℃	第10列 水平	第10列 t_a/℃	指标 A
1	1	200	6	26	8	2 800	10	8	0.151
2	2	350	12	50	3	2 600	7	7	0.113
3	3	500	5	26	11	3 000	4	5	0.199
4	4	650	11	50	6	2 700	1	4	0.116
5	5	800	4	18	1	2 500	11	9	0.091
6	6	950	10	42	9	2 900	8	7	0.142
7	7	1 100	3	18	4	2 600	5	6	0.099
8	8	1 250	9	42	12	3 000	2	4	0.135
9	9	1 400	2	10	7	2 800	12	9	0.128
10	10	1 550	8	34	2	2 500	9	8	0.029
11	11	1 700	1	10	10	2 900	6	6	0.116
12	12	1 900	7	34	5	2 700	3	5	0.016

进行回归分析，选择二次多项式模型回归，利用MATLAB软件，可得以下回归方程：

$$y = 0.383\ 603 + 1.0005\times10^{-5}x_1 - 0.003\ 324\ 05x_2 - 3.529\ 43\times10^{-4}x_3 + 0.014\ 21x_4 - 3.584\ 1\times10^{-8}x_1^2 + 4.034\ 24\times10^{-5}x_2^2 + 9.815\ 9\times10^{-8}x_3^2 - 0.001\ 076\ 31x_4^2$$

判定系数 $R^2=0.994\ 4$，回归非常显著。

根据所建立的回归方程，再应用excell中的"规划求解"即可求出灰化温度 $T_c=200$℃、灰化时间 $t_c=10$ s、原子化温度 $T_a=3\ 000$℃、原子化时间 $t_a=6.6$ s，吸光度值为0.230，即为优化的试验条件。

试验设计的优化方法还有很多，例如单纯形试验法、响应曲面法等，可参考有关专著。

1.6 相关与回归分析

材料表征中的分析测试过程究其本质而言，即是要研究建立被测物理量与被测物质含量之间的关系，在统计上，就是指进行相关与回归分析。相关是变量与变量之间的某种关系，而回归则是利用一个变量对另一个变量所进行的的予测。

1.6.1 回归分析

回归分析就是确定自变量和因变量所存在的函数关系。只有在确定了函数关系之后，才可能从一个变量来预测或推算另一个变量，这在科学研究中有着极其广泛的应用。

寻求表达 Y 与 x_1，x_2，…，x_n 的相关关系的方程，简称回归方程。

1）线性回归　如果假定自变量和因变量之间所存在的函数关系为线性关系，并用一定的回归模型来对它们进行拟合，最终通过计算而求得拟合模型的参数，从而得到的回归方程就叫做线性回归。其中自变量为一个的就叫做一元线性回归，自变量为为多个的就叫做多元线性回归。

回归方程是 $\hat{y}=ax+b$ 的线性回归就叫做一元线性回归，其中 a 和 b 就称为回归系数。常用的估计回归系数的方法是最小二乘法。

最小二乘法求回归系数，即是使观察值 y_i 和回归方程的估计值 $\hat{y}$ 之间的差的平方和达到最小，也就是

$$令\ Q=\sum(y_i-ax_i-b)^2, 使\frac{\partial Q}{\partial a}=\frac{\partial Q}{\partial b}=0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial a}=2\sum(y_i-ax_i-b)*(-1)=0 \qquad (1.2\text{-}10)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial b}=-2\sum(y_i-ax_i-b)*x_i=0 \qquad (1.2\text{-}11)$$

解此方程组，则得

$$b=\frac{\sum y_i}{n}-a\left(\frac{\sum x_i}{n}\right) \qquad (1.2\text{-}12)$$

$$a=\frac{\sum(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sum(x_i-\bar{x})_2}=\frac{n\sum xy-\sum x\sum y}{n\sum x^2-(\sum x)^2} \qquad (1.2\text{-}13)$$

2）可转化为一元线性回归的非线性回归　回归方程不是线性的情况是常有的，但如果将自变量 x 和因变量 y 的值作散点图后，发现它们之间所存在的关系与表中所列的非线性函数模型的某一个图形相似的话，即可对其进行线性化转换（见表 1.2-14），将其转换为一元线性回归模型后，再用最小二乘法求解。

表 1.2-14　非线性模型的线性转换

非线性模型	转换	线性化模型
$y=ax^b$	$y'=\lg y$，$x'=\lg x$	$y'=\lg a+bx'$
$y=ae^{bx}$	$y'=\ln y$	$y'=\ln a+bx$
$y=a+b\lg x$	$x'=\lg x$	$y'=a+bx'$
$y=\frac{x}{ax-b}$	$y'=\frac{1}{y}$，$x'=\frac{1}{x}$	$y'=a-bx'$
$y=\frac{1}{a+be^{-x}}$	$y'=\frac{1}{y}$，$x'=e^{-x}$	$y'=a+bx'$

3）多元线性回归　如样本 x 为混合物，回归模型为 $y=\beta_0+\beta_1x_1+\beta_2x_2+\cdots+\beta_nx_n$，即是多元线性回归。如利用多组已知混合物 x_{ij} 来测量，即可建立多元线性方程组，用矩阵表示之，

即为 $$y=X\beta \qquad (1.2\text{-}14)$$

其中 $$X=\begin{bmatrix}1 & x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1n}\\ 1 & x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2n}\\ & & \cdots & & \\ 1 & x_{m1} & x_{m2} & \cdots & x_{mn}\end{bmatrix}$$

$y=(y_1\quad y_2\quad y_3\cdots y_n)^T$　$\vec{\beta}=(\beta_0\quad \beta_1\quad \beta_2\cdots\beta_n)^T$

根据最小二乘法，求得回归系数为 $\hat{\beta}=(X^TX)^{-1}X^Ty$ (1.2-15)

对于未知待测混合物，即可求得 $\hat{y}=X(X^TX)^{-1}X^Ty$ (1.2-16)

在仪器分析中，也可利用分析仪器的多通道进行多次测量，来建立多元线性方程组

矩阵表示为 $$y=X\beta \qquad (1.2\text{-}17)$$

其解法同上。

4）多项式曲线回归　对于回归模型为 $y_i=b_0+b_1x_i+b_2x_i^2+\cdots+b_nx_i^n$ 的回归，可叫做多项式曲线回归。在化学测量中，常见的光谱曲线、伏安曲线或动力学曲线等都可以选取合适的多项式曲线模型来进行回归。

$$y=X^Tb \qquad (1.2\text{-}18)$$

根据最小二乘法，与多元线性回归类似，

求得回归系数为 $\hat{b}=(X^TX)^{-1}X^Ty$ (1.2-19)

同样，测量的拟合值也为 $\hat{y}=X(X^TX)^{-1}X^Ty$ (1.2-20)

1.6.2 相关系数

在分析测试中，所研究的变量之间的关系，由于常存在着不可避免的随机误差，因此就使得变量之间的关系具有某种不确定性，这种变量之间既有着相互影响，又不甚明确和肯定的关系，在统计上就称为相关关系。

统计上常用一变量对另一变量的回归方程的离散程度来表示拟合的优劣程度，定义如下：

$$r^2=1-\frac{Q}{\sum(y_i-\bar{y})^2} \qquad (1.2\text{-}21)$$

式中，r^2 称为判定系数，又称决定系数；$Q=\sum(y_i-\hat{y})^2$，叫做回归方程的残余差方和，$\bar{y}$ 为 y_i 的算术平均值，$\hat{y}$ 为 y 的回归估计值；$\sum(y_i-\bar{y})^2$ 即 σ_y^2，是回归方程的总的偏差平方和。从上式可见，残余差方和 Q 越小，回归方程的离散程度越小，决定系数越接近 1，也就越意味着存在着确定的函数关系。

描述一变量对另一变量之间的线性关系的密切程度则用相关系数 r 来表示，定义式为

$$r=\frac{\sum(x_i-\bar{x})(y_i-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i-\bar{x})^2\sum(y_i-\bar{y})^2}}=\sqrt{1-\frac{Q}{\sum(y_i-\bar{y})^2}} \qquad (1.2\text{-}22)$$

通过对上式的分析可以知道，存在着 $0\leqslant|r|\leqslant1$ 的关系，而当 $r=0$ 时，两变量之间就没有相关关系。如 $r>0.7$，通常可认为两变量之间已存在函数关系。

当两变量间确实具有高度紧密的相关性时，我们才能说据此所求得的回归方程才有实际意义。相关性是否显著，通常还需要进行相关系数的假设检验以及对回归方程拟合好坏的方差分析和 F－检验才能确定。利用相关系数临界值表（表 1.2-15）也可以来判断相关的紧密程度。表中 n 为样本数，即是回归直线上的测量点数；置信概率 $P=1-\alpha$。



表 1.2-15　相关系数临界值 $r_{\alpha,(n-2)}$ 表

$n-2$ \ α	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001
1	0.987 69	0.996 92	0.999 507	0.999 877	0.999 998 8
2	0.900 0	0.950 0	0.980 0	0.990 0	0.999 0
3	0.805 4	0.878 3	0.934 3	0.958 7	0.991 2
4	0.729 3	0.811 4	0.882 2	0.917 2	0.974 1
…					
100	0.163 8	0.194 6	0.230 1	0.254 0	0.321 1

1.7　材料检测的质量评定和控制

在化学测量中，分析测试数据的质量对于化学研究和化学表征来说都是极其重要的，因此，必须对于分析测试工作进行必要的质量管理。管理的目的是为了保证测量数据能达到予定的质量控制的目标，亦即分析测试的质量保证，其目的就是要：①尽量降低测量误差到最小的程度或允许的程度。②建立和改善实验室之间数据的可比性的基础。③提供必要的统计学基础对实验室质量进行评定。④为得到可靠的数据而尽量减少工作量和降低成本。

1.7.1　实验室内部质量评定和控制

分析测试的质量评定是为了判定分析数据的质量而对测量过程加以监督的方法，并可以分为实验室内部评定和实验室间评定。

实验室内部的质量评定，通常可以采用内部考核样本来检查，例如内部参考物质、标准加入样本等等，同时还应采用质量控制图来进行。

(1) 质量控制图及其建立

质量控制图是表示测量数据过程中或产品的一个特定的统计量（如平均值、极差或标准偏差）随抽样顺序（或组序）的变化图。它是建立在分析数据或产品的特性大致接近于正态分布的假设之上的，通常控制图的制作是以中心线和对应于99.73%置信限的 3σ 上、下控制限来构成。

1) 建立质量控制图的目的　质量控制图可以直观地显示一个系统和一个过程是否处于统计控制状态，从而判断分析过程是否正常，并可提供异常现象发生原因的信息，为质量管理提供依据。质量控制图还可以积累大量的数据，从而得到分析数据的可靠的置信限。

2) 常用的质量控制图　常用的控制图有单值 x 控制图、平均值 $\bar{x}$ 控制图、极差 R 控制图和标准偏差 S（或 σ）控制图等，并由这几种基本类型来组成不同类型的控制图。如是单一的，就称为单值控制图。从控制图上不仅可看出实验室的测量系统是否处于受控状态，还可以看出数据变化的趋势。

3) 质量控制图的绘制方法　用来建立质量控制图的数据，称为预备数据。预备数据通常是一段较长时间内连续积累、数量足够多（至少大于20个以上）的数据。质量控制图的绘制先要根据预备数据先计算出中心线，不同的质量控制图，其中心线的计应算按以下规定。

① x 控制图：单个测定值预备数据的平均值或是标准物质的已知值。

② $\bar{x}$ 控制图：不同样本均值 $\bar{x}$ 的平均值 $\bar{\bar{x}}$。

③ R 控制图：各样本极差 R 的平均值 $\bar{R}$。

④ S 控制图：各样本标准差 S 的平均值 $\bar{S}$。

画出中心线后，还要求计算上下控制限 UCL 和 LCL，并求出上下警戒限 UWL 和 LWL，其计算方法为：控制限为中心值 $\pm 3\sigma$（或 $\pm 3S$）；警戒限为中心值 $\pm 2\sigma$（或 $\pm 2S$）。

对于单值控制图，例如 x 控制图，控制限就是 $\bar{x}\pm 3\sigma$（或 $\pm 3S$）；警戒限是 $\bar{x}\pm 2\sigma$（或 $\pm 2S$）。制作时必须用同一个标准方法在同一标准样品上至少得到20个测定结果，然后才能求出中心线和相应的控制限、警戒限。如果与标准样品的标准值不完全相同，这是正常的，但也不能相差太大，如差值大于 $1S$，那就不允许，说明测量系统有明显的系统误差，那就必须找出原因，重新测量，使平均值尽量接近已知标准值。

显然，单值控制图是用标准物质或质控样品来监控实验室的日常分析质量的，在使用过程中，随着质控样品测定次数的增加，在适当的时候，可以用积累的所有的数据来重新计算后再绘制，并依次类推的长期进行下去。

应用较多的还有双值控制图，例如 $\bar{x}-R$ 控制图、$\bar{x}-S$ 控制图等。

在 $\bar{x}-R$ 控制图中，对于 $\bar{x}$ 控制图，其控制限为 $\bar{\bar{x}}\pm 3\sigma_{\bar{x}}$；警戒限为 $\bar{\bar{x}}\pm 2\sigma_{\bar{x}}$。根据参数的点估计，$\sigma_{\bar{x}}$ 可以用 $\bar{R}$ 来估计，$\hat{\sigma}=\frac{1}{d^2}\bar{R}$。因此，$\bar{x}$ 控制图的控制限可用 $\bar{\bar{x}}\pm\frac{3\bar{R}}{d_2\sqrt{n}}$ 或者 $\bar{\bar{x}}\pm A_2\bar{R}$ 计算得到。同样，对于 R 控制图，控制限为 $\bar{R}\pm 3\sigma_R$；警戒限为 $\bar{R}\pm 2\sigma_R$。用 $\bar{R}$ 来估计的话，R 控制图的控制限，用 $D_3\bar{R}$，$D_4\bar{R}$ 来计算。

在 $\bar{x}-S$ 控制图中，对于 $\bar{x}$ 控制图，$\sigma_{\bar{x}}$ 可以用 $\bar{S}$ 来估计，即 $\hat{\sigma}=\frac{1}{c_4}\bar{S}$；因此，$\bar{x}$ 控制图的控制限是 $\bar{\bar{x}}\pm\frac{3\bar{S}}{c_4\sqrt{n}}$ 或者是 $\bar{\bar{x}}\pm A_3\bar{S}$；$S$ 控制图的控制限是是 $B_3\bar{S}$，$B_4\bar{S}$。有关 d_2、c_4、A_2、A_3、B_3、B_4、D_3、D_4 的数值可参见计算控制图的参数表。这些参数是用于当中心值的数据来自于过去的数据时。中心线和控制限一旦确定，便可绘出质量控制图。要注意的是，按以上方法计算控制限时，各个样本的样本容量 n_i 应相同。$n\geqslant 10$ 时，最好用 $\bar{x}-S$ 控制图，因为此时 S 图比 R 图的效率高。

以下是一钢铁厂分析室测得该厂所生产的 st52－3 型号钢中的硅（%）的含量的结果：

测定次序	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$\bar{x}_i$	极差 R_i
1	0.501	0.491	0.496	0.010
2	0.490	0.490	0.490	0.000
3	0.479	0.483	0.480	0.003
4	0.520	0.512	0.516	0.008
5	0.500	0.490	0.495	0.010
6	0.510	0.488	0.499	0.022
7	0.505	0.500	0.502	0.005
8	0.475	0.493	0.484	0.018
9	0.500	0.515	0.508	0.015
10	0.498	0.501	0.500	0.003
11	0.523	0.516	0.520	0.007
12	0.500	0.512	0.506	0.012
13	0.513	0.503	0.508	0.010
14	0.512	0.497	0.504	0.015
15	0.502	0.500	0.501	0.002
16	0.506	0.510	0.508	0.004

续表

测定次序	$x_{i,1}$	$x_{i,2}$	$\bar{x}_i$	极差 R_i
17	0.485	0.503	0.494	0.018
18	0.484	0.487	0.486	0.003
19	0.512	0.495	0.504	0.017
20	0.509	0.500	0.504	0.009

根据上述数据即可建立 $\bar{x}-R$ 控制图（图 1.2-5)。

从表 1.2-16 中查得 $n=2$ 时，$A_2=1.880$，$D_3=0$，$D_4=3.267$

计算所求平均值的控制限和警戒限

$UCL=0.518$　　$UWL=0.512$

$LCL=0.482$　　$LWL=0.488$

所求极差的控制限和警戒限

$UCL=0.033$　　$UWL=0.025$

$LCL=0$

绘图如下：

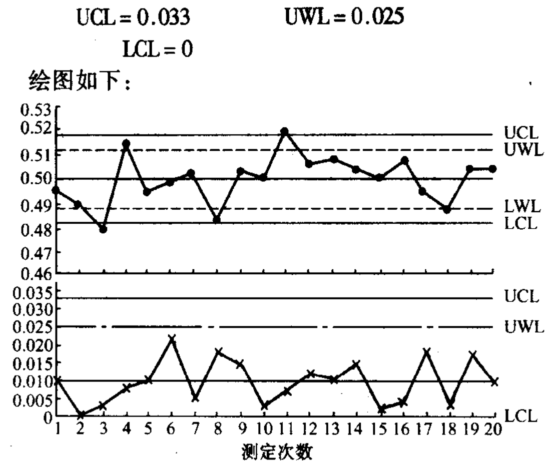


图 1.2-5　$\bar{x}-R$ 控制图

表 1.2-16　控制图系数

子组测量数 n	界限因子											中心线因子			
	A	A_2	A_3	B_3	B_4	B_5	B_6	D_1	D_2	D_3	D_4	c_4	$1/c_4$	d_2	$1/d_2$
2	2.121	1.880	2.659	0.000	3.267	0.000	2.606	0.000	3.686	0.000	3.267	0.797 9	1.253 3	1.128	0.886 5
3	1.732	1.023	1.954	0.000	2.568	0.000	2.276	0.000	4.358	0.000	2.574	0.886 2	1.128 4	1.693	0.590 7
4	1.500	0.729	1.628	0.000	2.266	0.000	2.088	0.000	4.698	0.000	2.282	0.921 3	1.085 4	2.059	0.485 7
5	1.342	0.577	1.427	0.000	2.089	0.000	1.964	0.000	4.918	0.000	2.114	0.940 0	1.063 8	2.326	0.429 9
6	1.225	0.483	1.287	0.030	1.970	0.029	1.874	0.000	5.078	0.000	2.004	0.951 5	1.051 0	2.534	0.394 6
7	1.134	0.419	1.182	0.118	1.882	0.113	1.806	0.204	5.204	0.076	1.924	0.959 4	1.042 3	2.704	0.369 8
8	1.061	0.373	1.099	0.185	1.815	0.179	1.751	0.388	5.306	0.136	1.864	0.965 0	1.036 3	2.847	0.351 3
9	1.000	0.337	1.032	0.239	1.761	0.232	1.707	0.547	5.393	0.184	1.816	0.969 3	1.031 7	2.202	0.336 7
10	0.949	0.308	0.975	0.284	1.716	0.276	1.669	0.687	5.469	0.223	1.777	0.972 7	1.028 1	3.078	0.324 9
11	0.905	0.285	0.927	0.321	1.679	0.313	1.637	0.811	5.535	0.256	1.744	0.975 4	1.025 2	3.173	0.315 2
12	0.866	0.266	0.886	0.354	1.646	0.346	1.610	0.922	5.594	0.283	1.717	0.977 6	1.022 9	3.258	0.306 9
13	0.832	0.249	0.850	0.382	1.618	0.374	1.585	1.025	5.647	0.307	1.693	0.979 4	1.021 0	3.336	0.299 8
14	0.802	0.235	0.817	0.406	1.594	0.399	1.563	1.118	5.696	0.328	1.672	0.981 0	1.019 4	3.407	0.293 5
15	0.775	0.223	0.789	0.428	1.572	0.421	1.544	1.203	5.741	0.347	1.653	0.982 3	1.018 0	3.472	0.288 0
16	0.750	0.212	0.763	0.448	1.552	0.440	1.526	1.282	5.782	0.363	1.637	0.983 5	1.016 8	3.532	0.283 1
17	0.728	0.203	0.739	0.466	1.534	0.458	1.511	1.356	5.820	0.378	1.622	0.984 5	1.015 7	3.588	0.278 7
18	0.707	0.194	0.718	0.482	1.518	0.475	1.496	1.424	5.856	0.391	1.608	0.985 4	1.014 8	3.640	0.274 7
19	0.688	0.187	0.698	0.497	1.503	0.490	1.483	1.487	5.891	0.403	1.597	0.986 2	1.014 0	3.689	0.271 1
20	0.671	0.180	0.680	0.510	1.490	0.504	1.470	1.549	5.921	0.415	1.585	0.986 9	1.013 3	3.735	0.267 7
21	0.655	0.173	0.663	0.523	1.477	0.516	1.459	1.605	5.951	0.425	1.575	0.987 6	1.012 6	3.778	0.364 7
22	0.640	0.167	0.647	0.534	1.466	0.528	1.448	1.659	5.979	0.434	1.566	0.988 2	1.001 9	3.819	0.261 8
23	0.626	0.162	0.633	0.545	1.455	0.539	1.438	1.710	6.006	0.443	1.557	0.988 7	1.001 4	3.858	0.259 2
24	0.612	0.157	0.619	0.555	1.445	0.549	1.429	1.759	6.031	0.451	1.548	0.989 2	1.010 9	3.895	0.256 7
25	0.600	0.153	0.606	0.565	1.435	0.559	1.420	1.806	6.056	0.459	1.541	0.989 6	1.010 5	3.931	0.254 4

(2) 质量控制图的监控方法及其应用

在建立了控制图之后，实施分析质量控制的做法是，在日常分析中把标准物质（或质控样品）与未知样品在同样条件下进行测量，如果标准物质（或质控样品）的测定结果落到控制限之外，则说明分析系统已经不在统计的控制状态之中，此时未知样品的测定结果无效，应立即寻找原因，加以纠正。当然此时使用的质量控制图必须是日常分析标准物质〔或质控样品〕所积累的数据绘制而成。如果质量控制图仅是根据被测的同一样品（或产品）的数据画出，那未从这种控制图上也可以看出分析精密度变化的情况，并据此可用来判断准确度变化的情况。

1) 一般来说，在分析系统〔或生产过程〕处于稳定状



态时，在质量控制图上应该是：

① 没有数据点越出控制限；

② 数据点的排列状态没有异常情况；

③ 在控制区间数据点应以中心线为中心，呈正态分布

2）在质量的受控属正常状态时：

数据点应均匀地出现在中心线的上下方，连续 25 点应全都在控制限之内，或者连续 35 点仅有 1 个点超出控制限，连续 100 点仅有两个点超出。

3）质量的受控属异常状态时：

① 在中心线一侧连续出现的点，其连长≥7 时，就可判断有异常；在出现 5 点或 6 点时，则应引起警惕。

② 连续上升或下降的点≥7 时，就可判断有异常。

③ 如果中心线一侧数据点连续出现以下情况：11 点有 10 点，14 点中有 12 点，17 点中有 14 点，20 点中有 16 点，则应判断有异常。

④ 点经常超出警戒限：连续 3 点有 2 点，连续 7 点有 3 点，连续 10 点有 4 点，也属于异常。

⑤ 所有数据点都集中在中心线附近或数据点出现周期性倾向，也都属不正常。

在分析测试中，质量控制图的应用是非常广泛的，可以用在以下几个方面：

1）控制分析测试工作的质量。

2）评定实验室测定数据的一致性和对实验室的定期考核。

3）观察过程（生产）中的某一对象（产品质量）的变化趋势。

1.7.2　实验室间质量评定

实验室间的质量评定，通常应是在室内质量评定的基础上再进行的，一般应由有条件的中心实验室或上一级实验室来组织，其目的就是要评定实验室的分析质量和分析能力。

在进行室间评定时，由中心实验室发放统一的考核样品到各个实验室，采用统一的分析方法，在规定的时间内完成测定和数据处理，并由中心实验室按照质量评定的规定对各实验室的测定结果进行质量评定。

对这结果的质量评价常用双样本图法。绘制的方法是：将两个不同的样本（通常是浓度相接近的两个样品）同时分发到各实验室，然后将各实验室的测定结果在直角坐标图上作图。对 A 样的测量结果表示在 x 轴上，对 B 样的测量结果表示在 y 轴上，各实验室的 A 样和 B 样的值在图中就表示为一个个点，再用 A 样和 B 样的平均值（或是 A 样和 B 样的标准值）分别在图上作垂直线和水平线将图分成四个象限，还可以通过垂直线和水平线的交点作一条与 x 轴成 45°的直线，另外再计算各实验室测量值的平均值和单次测量的置信区间（或不确定度），并以交点为圆心，以置信区间（或不确定度）为半径画个圆。图 1.2-6 就是双样本图的基本图形。

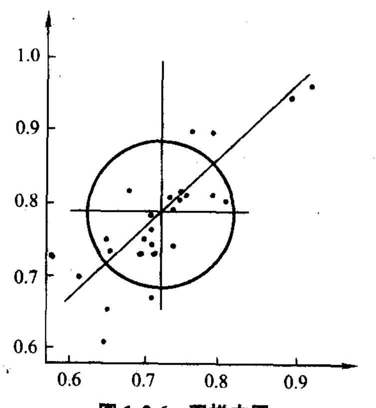


图 1.2-6　双样本图

如果各实验室之间不存在系统误差，只有随机误差时，各实验室的测量结果只有四种情况，即：两次都高、两次都低、一高一低、一低一高，结果各实验室的点子应均匀的分布在这四个象限中，成为一个圆形。如果各实验室之间存在系统误差，且相对于随机误差比较明显，测量结果基本上就只有两种可能，即 + +，− −，多出现在第一、第三象限，因而这些点子会形成以与 x 轴成 45°的直线为主轴的椭圆状的图形。如果点子出现在 2σ 或 3σ 置信区间为半径的圆之外，那么这些实验室的测量结果就不正常了，必要时可以舍弃这些测量结果。

2　测量误差、测量结果评定及数据处理

2.1　测量

测量，就是按照即定的、或由文件规定的步骤，对一个被研究对象所进行的一系列操作，其目的就是要确定该对象的某些物理特性。从计量学的角度讲，测量就是利用实验手段，把待测量与已知的同类量进行直接或间接的比较，将已知量作为校准值来求得样本值的过程。凡能够做到准确定量的实验都属于测量的范畴。只是为了定性确定某对象的物理或化学属性的实验活动，就不宜称为测量。总之，测量可以视为一种通过实验手段来获得对某客观事物取得定量信息的过程。

2.2　测量误差

测量过程是科学实验中总要伴随的不可缺少的过程。但由于人的认识能力的不足和科学水平的限制，实验中测得的值和它的真值之间总会存在着不一致，这种差别就叫做实验误差。任何测量结果都具有误差，误差是自始至终地存在于一切科学实验和测量的过程之中的。

测量误差可以定义为：在进行了所有的修正之后，测量结果与被测量的真值之差，即

$$\varepsilon = x - x_t \qquad (1.2\text{-}23)$$

式中，ε 为测量误差，简称为误差；x 为测量结果值；x_t 为被测量的真值。

但真值实际上仅是一理想的概念，按其本性，真值是无法测定的，因为量子效应的存在已排除了唯一真值的存在。在实际工作中，通常也总是在不知道被测量的真值情况下，才进行测量的。因而误差在多数情况下只是一个理论上的定性的概念。

在需要衡量测量结果的可靠程度时，有时候是可以用某些约定的真值或者与给定的特定量的定义相一致的量来进行误差的计算的，但计算的结果也只是近似值，因为一切测量结果都只可能是被测量的近似值。上述中所指的约定的真值，通常就是在一定测量条件下重复测量结果的平均值以及复现条件下的多次测量结果的加权平均值，例如原子质量；还有与给定的特定量的定义相一致的量，例如电磁波在真空中的传播速度 $c_0 = 299\ 792\ 458$ m/s 就是这样的量。

因此，一般情况下是无法用测量误差来表征测量结果的可靠程度的，要解决这个问题就只能用不确定度来表述。

2.2.1　测量误差的来源

产生误差的原因有很多，通常，测量过程中的误差的来源主要来自于以下几个方面：

（1）测量装置

1）标准器误差（如标准电池，标准电阻，标准时间等的误差）。

2）仪器误差（如天平、温度计、各种仪表刻度及显示精度的误差）。

3）装置附件误差（除了主要装置外，仪器的开关、电

源、导线等附件也会引入误差)。

(2) 测量环境

环境因素导致误差的主要有以下几方面。

1) 温度、湿度、气压、风效应、空气浮力等;

2) 震动、碰撞等;

3) 阳光照射、亮度改变等;

4) 电磁场等。

(3) 测量人员

人员产生误差的主要原因如下:

1) 生理上的最小分辨力;

2) 感官的生理变化以及生理反应的速度;

3) 观察的兴趣和固有的观察习惯等。

(4) 测量方法

测量方法引起的误差主要如下。

1) 测量方法的不完善;

2) 试剂的纯度、容器的清洁度等;

3) 操作设计不合理等;

4) 测量模型在数学上的近似性;

5) 测量定义的不完善。

(5) 样品误差

1) 样品的不均匀性;

2) 样品的沾污、分解等。

其他还有引用数据引进的误差等。对误差来源的正确分析有助于减小测量误差和提高测量的准确度。

2.2.2 测量误差的分类

尽管存在着各种各样的误差，但通常测量误差可分为系统误差和随机误差两大类。随机误差是由于测量过程中的随机因素所造成的，是一种不可预测的误差，而系统误差则常是由于测量系统的不理想性而产生的，常常是某些可以测量的效应所引起的结果。

1) 系统误差　在重复性实验条件下，对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值和其真值之差就是系统误差。可表示为下式:

$$系统误差 = \overline{Y}_{\infty} - Y_t \quad (1.2\text{-}24)$$

式中，Y_t 为被测量的真值，$\overline{Y}_{\infty}$ 为重复性条件下无限多次的测量结果的平均值。

一般说来，系统误差是在一定的实验条件下由某种固定的效应或确定的原因所造成的，因此如果这一效应可以给出估计值的话，那就可以用来进行修正，修正值即是与估计值符号相反的值，只要与未修正的测量结果相加，即可使系统误差减小。

2) 随机误差　测量结果与在重复性实验条件下，对同一被测量进行无限多次测量所得结果的平均值之差即是随机误差，可表示为下式:

$$随机误差 = Y_i - \overline{Y}_{\infty} \quad (1.2\text{-}25)$$

式中 Y_i 为被测量的某一个测量结果。

一般而言，引起随机误差的因素是不能加以控制的，它们的变化时大时小、时正时负，因此是无法加以修正的。它们是一种不可预测的、随机的差值，可以把它们看成是测量过程中的“随机噪声”。

但是随机误差也有着它自己的规律，那就是：无限多个随机误差的代数和必相互抵消成为零，用统计的话来说，即是：随机误差的期望值为零。

除了系统误差和随机误差外，还存在着过失误差、粗大误差等，但其实它们不能列为测量误差的一种。按照测量误差的定义，过失不应是测量的结果，它不能属于测量误差的范畴。至于粗大误差，在《JJG1001—91》中是有定义，但在最新的《JJF1001—1998》中已不再出现。过失和粗差，只要工作仔细、提高责任心是可以防止的。测量中的离群值（又称异常值）往往是与它们有关的，在测量中，离群值应根据判定准则来进行剔除。

2.2.3 减少测量误差的基本方法

对于系统误差来说，可以运用消除误差源、改变测量方法、寻求修正值等方法来使其减小。在分析化学中，常用以下一些方法来进行:

1) 空白试验　在分析化学中，空白的含义是指样品的沾污、损失、测量仪器的噪声等，空白试验就是用纯试剂、纯样品来对照，或者用不含对象的样品来对照，最终用测得值扣去空白值。

2) 对照试验　凡由方法引起的误差，都应该用标准方法或公认的准确的方法来进行对照试验。

3) 回收试验　试验中样品的损失是取样和处理样品的难题。通常是在被测样品中加入已知量的被测组分，然后看其能否定量回收。

4) 校正仪器和提纯试剂;

5) 改变测量方法　例如在分析化学中，可以采用标准加入法。

对于随机误差来说，在了解了样本的特性和差异性的基础上，可以根据统计的原理采取以下一些措施使之减少和进行判别:

1) 调整样本的大小;

2) 正确地进行抽样;

3) 进行良好的实验设计;

4) 进行假设检验和区间估计等统计处理。

2.2.4 测量结果的评定

在化学测量中，常有着对测量仪器、测量方法和测量结果的评估，例如有着准确度、精密度这些直接与误差的类别相关联的评定，除此外，还有着其它一些相关的指标，如灵敏度、检测限等等，对于这些术语的正确理解，应是测量工作者应具备的专业知识的一部分。

(1) 准确度和精密度

1) 准确度　准确度指的是测量结果与被测量真值之间的一致程度，根据上述定义可知，准确度仅是指“一致的程度”，并未用量值来表示。由于它与真值相连，因此它也只是一个定性描述的概念。

对于任一次测量，我们都希望了解测量的最终结果与真实值之间的一致程度，但根据定义要计算准确度是不可能的，而误差又不能用来对测量结果的可靠程度来进行定量的表述。

国际计量学界经过多年的研究后决定：表征测量结果的可靠程度应采用不确定度。有关不确定度的概念请参见本章第三节。

测量器具的准确度指的是测量器具接近于真值的响应的能力，同样，也是一个定性名词，其定量表示宜用不确定度。

2) 精密度　精密度指的是在重复性规定条件下，所得独立测量结果间充分靠近的程度。与准确度相类似，精密度也只是一个定性的概念。

由于实验标准偏差已能很好地表征数据间充分靠近的程度（即精密度的含义），在国际通用计量学基本名词（VIM）中，已不再出现“精密度”这一名词。（VIM 是由 7 个国际组织联合发布的，由 ISO 出版。）

当然，在评价一组数据的测量的好坏时，准确度和精密度的描述是有助于我们对测量结果好坏的定性了解的。

一般来说，准确度是较多地是与系统误差相关联的，而精密度则与随机误差有较多地关联。

(2) 灵敏度

样本标准偏差是可以反映测量结果的重现性的，但还是不充分的，例如一个方法或仪器对于较微小的变化反应太迟

钝时也可获得很好的重现性，所以还需要有一个灵敏度的评定。

有关方法的灵敏度，IUPAC 是这样定义的：方法灵敏度 m 表示被测元素浓度或含量改变一个单位时所引起的测量信号的变化，即 $m = dx/dc$。因为灵敏度与浓度或含量有关，因此，在报告灵敏度时，必须要指明浓度或含量的范围。

方法的灵敏度还可以用校正曲线的斜率 b 来表达，斜率越大，灵敏度也就越高。当校正曲线通过零点，各实验点又均在校正曲线上时，$m = \Delta y/\Delta x$。但通常校正曲线不一定通过零点，各实验点也不会全在校正曲线上，此时就只能用最小二乘法求出斜率 b 和求出残余标准偏差 $S_{余}$

$$S_{余} = \sqrt{\frac{Q}{n-2}} \qquad (1.2\text{-}26)$$

式中，$Q = \sum(y_i - \hat{y})^2$，叫做回归方程的残余差方和。$y_i$ 为观察值，$\hat{y}$ 是回归方程的估计值。此时的灵敏度应以 $b/S_{余}$ 来表达，所以方法的灵敏度是随着校正曲线的斜率的增大而提高，随着实验点的发散性减小而提高。

要指出的是不能将灵敏度混同于方法的测定下限，灵敏度表示的是方法的分辨能力，并不表示该方法能最低测定的量，而测定下限除了与灵敏度有关外，还与其他因素如分析空白有关。

一般而言，灵敏度高的方法，准确度也高。

(3) 检出限

检出限（LOD），也有叫检测限的，IUPAC 建议的检出限的定义为：能产生一个可靠地被检出的分析信号所需的被测物质的最小浓度或含量。定义中的“可靠地被检出”，显然必须建立在统计理论的基础上。通常认为应是：产生一个空白均值信号 $\bar{y}_0$ 并加上 3 倍空白信号的标准差 S_0 所得响应信号的被测物质的浓度，即

$$\text{LOD} = \bar{y}_0 + 3S_0 \qquad (1.2\text{-}27)$$

对于 S_0 的求得，具体可采用以下方法：在低浓度范围内（范围不能太大）选择三个浓度，每一个浓度都需重复测定。求出每个浓度的标准偏差 S_1，S_2，S_3 后，用 S 对浓度作图，作出回归线，将其延长外推至纵坐标相交，求得 S_0，即表示浓度为零时的空白样品的标准偏差。

根据统计的理论，检出限的意义还仅仅是是定性的检出，因为其检出的确定性仅只有 50%。

(4) 检定限

定量检出限（LOQ）又称检定限、测量限。它是定量分析方法对某组分实际可能测定的下限，既与测量噪声有关，也与背景空白有关，应该比检出限大，因为只有当测量信号比噪声或背景值大到一定程度时，才有可能有把握地定量检出，即

$$\text{LOQ} = \bar{x}_{空白} + KS_{空白}(K = 10) \qquad (1.2\text{-}28)$$

K 的取值应与允许相对测定标准偏差相适应，当最大允许标准偏差为 10% 时，K 应取 10。在采用回归线法进行测定时，就可以用回归直线的截距 a 来估计获得 $\bar{x}_{空白}$，用回归线的 $S_{余来}$ 估计 $S_{空白}$。

所以　$\text{LOQ} = a + 10S_{余}$　(1.2-29)

同理　$\text{LOD} = a + 3S_{余}$　(1.2-30)

一般来说，这种估计对于 LOQ 和 LOD 的求算既是非常方便而且又是十分有效。

2.3 数据的修约和有效数字的运算

2.3.1 有效数字的修约规则

实验结果的表示通常有数值表示法和图形表示法两种，但不论哪一种方法都必须注意正确地遵守有效数字的修约和运算规则。

有效数字是指能够代表一定的物理量的数字，在测量中按操作文件所记录的数字都应是有效数字。运算中有效数字的修约应根据修约规则来进行。首先需确定修约间隔，修约值则是修约间隔的整数倍。

1) 基本修约规则　修约间隔 1×10^m，m 为整数。

修约规则：一般可采取“四舍六人尾留双”原则，即：若舍去部分的数值大于所保留末位的 0.5，则末位加 1；如小于，则末位不变；如是末位的 0.5，5 前面如是单数就应进一，如是双数则应舍去，该原则是根据统计的原理而得到的。在大量数据的统计中，1～0 每个数字出现的概率应该相同，按“四舍六人尾留双”原则进行取舍的舍人误差，其数学期望值为零。而“四舍五人”的舍人误差却是 0.5。应该注意的是在采用“四舍六人尾留双”时，如果 5 后面还有任何大于零的数字，则应仍按“四舍五人”进行。

“四舍五人”在有些场合还是可以应用的，例如为方便起见，只要不涉及精密测量就可以采取“四舍五人”。此外，还有“只舍不人”或“只进不舍”的，前者常用于自由度的计算中，通常只取整数；后者常用于不确定度的计算中。

2) 辅助修约规则　修约间隔 5×10^m 或 2×10^m，m 为整数。

其方法是，将待修约的数乘以 2 或 5，使之修约间隔为 10×10^m，然后按基本修约规则进行修约，并将修约后数除以 5 或 2，即得修约结果。

例如将下列数据按修约间隔 0.5 修约

70.25→70.25（×2）＝140.50→140→140（÷2）→70.0；

53.62→53.62（×2）＝107.24→107→107（÷2）→53.5；

又如将下列数据按修约间隔 0.2 修约

23.3→23.3（×5）＝116.5→116→116（÷5）→23.2

除了以上的修约规则外，在进行修约时，还应注意以下几点：

1) 不能连续修约。

2) 界限值通常是不能修约的，应采用全数值比较法，即将测定值或计算值不经修约而用数值的全部数字去与修约值比较，一旦超过，就判为不合格，除非有规定可以修约。涉及安全性能指标的，应优先采用全数值比较法。

3) 常数的有效数字可以不受限制。

2.3.2 有效数字的计算法则

1) 加减法运算中，有效数字的保留，应以小数点后最少的一位为准。

2) 乘除法运算中，积或商的有效数字应与参加运算中有效数字位数最少的那一数相同。

3) 乘方和开方时，求得乘幂的有效数字位数不应超过测量值本身的位数，并应以欠准位数为 ±1 的约定来修约；开方所得的方根的有效数字位数应至少与测量值的相同，开方的次数愈高，被保留的位数应愈多。具体的保留位数的多少，可以用与它最后一位数字仅差 1 的值来进行相同运算后的结果相比较，确定了哪一位欠准后再来决定。

4) 求对数时，对数中小数点后的有效数字位数应不小于测量值的有效数字位数。

5) 平均值的标准偏差 $S_{\bar{X}}$，一般应舍至不超过两位有效数字。平均值 $\bar{X}$ 应舍弃到 $S_{\bar{X}}$ 能影响到的那一位，原则是舍人的结果应该使得不确定度更大一些。

2.3.3 异常值（离群值）的检验和处理

在对同一个量进行重复性的测量数据中，常会发现有个别数值与其它数据相差比较大，但又找不到偏离的原因，这样的值就称为异常值。对于异常值的处理应该慎重，它很可能是引起系统误差的不明原因所造成的，此时应立即查明原

因，予以剔除；也有可能是由于随机误差引起的极端波动的测定值，此时就应对其进行检验后再决定是否应舍去。

根据统计的原理，异常值的检验通常有以下一些方法：

(1) 奈尔准则

对于按大小排列的观测值

$$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \cdots \leqslant x_{(n)}$$

1) 异常值为最大值（上侧）

计算统计量 $R(n) = (x_{(n)} - \bar{x})/\sigma$（$\sigma$ 为已知的总体标准差）

确定显著性水平 α，由奈尔检验临界值表查出临界值 $R_{1-\alpha}(n)$

如 $R(n) > R_{1-N}(n)$，即可判断最大值为异常值，可剔除。

2) 异常值为最小值（下侧）

计算统计量 $R'(n) = (\bar{x} - x_{(1)})/\sigma$（$\sigma$ 为已知的总体标准差）

确定显著性水平 α，由奈尔检验临界值表查出临界值 $R_{1-N}(n)$

如 $R'(n) > R_{1-N}(n)$，即可判断最小值为异常值，可剔除。

3) 异常值在双侧时

计算统计量 $R(n)$ 和 $R'(n)$

确定显著性水平 α，由奈尔检验临界值表查出临界值 $R_{1-\alpha/2}(n)$

当 $R(n) > R'(n)$ 且 $R(n) > R_{1-\alpha/2}(n)$，判断最大值为为异常值，可剔除。

当 $R'(n) > R(n)$ 且 $R'(n) > R_{1-\alpha/2}(n)$，判断最小值为为异常值，可剔除。

否则，判断为没有异常值。

奈尔检验临界值见表 1.2-17。

表 1.2-17 奈尔检验法的临界值表

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
3	1.497	1.738	1.955	2.215	2.396
4	1.696	1.941	2.163	2.431	2.168
5	1.835	2.080	2.304	2.574	2.764
6	1.393	2.184	2.408	2.679	2.870
7	2.022	2.267	2.490	2.761	2.952
8	2.091	2.334	2.557	2.828	3.019
9	2.150	2.392	2.613	2.884	3.074
10	2.200	2.441	2.662	2.931	3.122
11	2.245	2.484	2.704	2.973	3.163
12	2.284	2.523	2.742	3.010	3.199
13	2.320	2.557	2.776	3.043	3.232
14	2.352	2.589	2.806	3.072	3.261
15	2.382	2.617	2.834	3.099	3.287
16	2.409	2.644	2.860	3.124	3.312
17	2.434	2.668	2.883	3.147	3.334
18	2.458	2.691	2.905	3.168	3.355
19	2.480	2.712	2.926	3.188	3.374
20	2.500	2.372	2.945	3.207	3.392
21	2.519	2.750	2.963	3.224	3.409
22	2.538	2.768	2.980	3.240	3.425
23	2.555	2.784	2.996	3.256	3.440
24	2.571	2.800	3.011	3.270	3.455

续表 1.2-17

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
25	2.587	2.815	3.026	3.284	3.468
26	2.602	2.829	3.039	3.298	3.481
27	2.616	2.843	3.053	3.310	3.493
28	2.630	2.856	3.065	3.322	3.505
29	2.643	2.869	3.077	3.334	3.516
30	2.656	2.881	3.089	3.345	3.527
31	2.668	2.892	3.100	3.356	3.538
32	2.679	2.903	3.111	3.366	3.548
33	2.690	2.914	3.121	3.376	3.557
34	2.701	2.924	3.131	3.385	3.506
35	2.712	2.934	3.140	3.394	3.575
36	2.722	2.944	3.150	3.403	3.584
37	2.732	2.953	3.159	3.412	3.592
38	2.741	2.962	3.167	3.420	3.600
39	2.750	2.971	3.176	3.428	3.608
40	2.759	2.980	3.184	3.436	3.616

(2) 格拉布斯（Grubbs）准则

对于按大小排列的观测值

$$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \cdots \leqslant x_{(n)}$$

1) 异常值为最大值（上侧）

计算统计量 $G(n) = (x_{(n)} - \bar{x})/S$

确定显著性水平 α，查出临界值 $G_{1-\alpha}(n)$

如 $G(n) > G_{1-\alpha}(n)$，即可判断最大值为异常值，可剔除。

2) 异常值为最小值（下侧）

计算统计量 $G'(n) = (\bar{x} - x_{(1)})/S$

确定显著性水平 α，查出临界值 $G_{1-\alpha}(n)$

如 $G'(n) > G_{1-\alpha}(n)$，即可判断最小值为异常值，可剔除。

3) 异常值在双侧时

计算统计量 $G(n)$ 和 $G'(n)$

确定显著性水平 α，由临界值表查出临界值 $G_{1-\alpha/2}(n)$

当 $G(n) > G'(n)$ 且 $G(n) > G_{1-\alpha/2}(n)$，判断最大值为为异常值，可剔除。

当 $G'(n) > G(n)$ 且 $G'(n) > G_{1-\alpha/2}(n)$，判断最小值为为异常值，可剔除。

否则，判断为没有异常值。

格拉布斯临界值见表 1.2-18。

表 1.2-18 格拉布斯检验法临界值表

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
3	1.148	1.153	1.155	1.155	1.155
4	1.425	1.463	1.481	1.492	1.496
5	1.602	1.672	1.715	1.749	1.764
6	1.729	1.822	1.887	1.944	1.973
7	1.828	1.938	2.020	2.097	2.139
8	1.909	2.032	2.126	2.221	2.274
9	1.977	2.110	2.215	2.323	2.387
10	2.036	2.176	2.290	2.410	2.482
11	2.088	2.234	2.355	2.485	2.564
12	2.134	2.285	2.412	2.550	2.636
13	2.175	2.331	2.462	2.607	2.699



续表 1.2-18

n	90%	95%	97.5%	99%	99.5%
14	2.213	2.371	2.507	2.659	2.755
15	2.247	2.409	2.549	2.705	2.806
16	2.279	2.443	2.585	2.747	2.852
17	2.309	2.475	2.620	2.785	2.894
18	2.335	2.504	2.651	2.821	2.932
19	2.361	2.532	2.681	2.854	2.968
20	2.385	2.557	2.709	2.884	3.001
21	2.408	2.580	2.733	2.912	3.031
22	2.429	2.603	2.758	2.939	3.060
23	2.448	2.624	2.781	2.963	3.087
24	2.467	2.644	2.802	2.987	3.112
25	2.486	2.663	2.822	3.009	3.135
26	2.502	2.681	2.841	3.029	3.157
27	2.519	2.698	2.859	3.049	3.178
28	2.534	2.714	2.876	3.068	3.199
29	2.549	2.730	2.893	3.085	3.218
30	2.563	2.745	2.908	3.103	3.236
31	2.577	2.759	2.924	3.119	3.253
32	2.591	2.773	2.938	3.135	3.270
33	2.604	2.786	2.952	3.150	3.286
34	2.616	2.799	2.965	3.164	3.301
35	2.628	2.811	2.979	3.178	3.316
36	2.639	2.823	2.991	3.191	3.330
37	2.650	2.835	3.003	3.204	3.343
38	2.661	2.846	3.014	3.216	3.356
39	2.671	2.857	3.025	3.228	3.369
40	2.682	2.866	3.036	3.240	3.381

(3) 狄克逊（Dixon）准则

对于按大小排列的观测值

$$x_{(1)} \leqslant x_{(2)} \leqslant \cdots \leqslant x_{(n)}$$

根据 r 及 r' 的计算公式（见表 1.2-19 中统计量）求出临界值 D 及 D' 值（见表 1.2-19）。

1）异常值在单侧时　确定显著性水平 α，查出临界值 $D_{1-\alpha}$（n）（见表 1.2-19）。

表 1.2-19　临界值 $D_{1-\alpha}$（n）表

n	统计量	90%	95%	99%	99.5%
3	$r_{10}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-1)}}{x_{(n)}-x_{(1)}}$ 或 $r_{10}=\frac{x_{(2)}-x_{(1)}}{x_{(n)}-x_{(1)}}$	0.886	0.941	0.988	0.994
4		0.679	0.765	0.889	0.926
5		0.557	0.642	0.780	0.821
6		0.482	0.560	0.698	0.740
7		0.434	0.507	0.637	0.680
8	$r_{11}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-1)}}{x_{(n)}-x_{(2)}}$ 或 $r'_{11}=\frac{x_{(n)}-x_{(1)}}{x_{(n-1)}-x_{(1)}}$	0.479	0.554	0.683	0.725
9		0.441	0.512	0.635	0.677
10		0.490	0.477	0.597	0.639
11	$r_{21}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-2)}}{x_{(n)}-x_{(2)}}$ 或 $r'_{21}=\frac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(n-1)}-x_{(1)}}$	0.517	0.576	0.679	0.713
12		0.490	0.546	0.642	0.675
13		0.467	0.521	0.615	0.649
14	$r_{22}=\frac{x_{(n)}-x_{(n-2)}}{x_{(n)}-x_{(3)}}$ 或 $r'_{22}=\frac{x_{(3)}-x_{(1)}}{x_{(n-2)}-x_{(1)}}$	0.492	0.546	0.641	0.674
15		0.472	0.525	0.616	0.647
16		0.454	0.507	0.595	0.624
17		0.438	0.490	0.577	0.605
18		0.424	0.475	0.561	0.589
19		0.412	0.462	0.547	0.575
20		0.401	0.450	0.535	0.562
21		0.391	0.440	0.524	0.551
22		0.382	0.430	0.514	0.541
23		0.374	0.421	0.505	0.532
24		0.367	0.413	0.497	0.524
25		0.360	0.406	0.489	0.516
26		0.354	0.399	0.486	0.508
27		0.348	0.393	0.475	0.501
28		0.342	0.387	0.469	0.495
29		0.337	0.381	0.463	0.489
30		0.332	0.376	0.457	0.483

检验上侧值时，当 $D>D_{1-\alpha}$（n），$x_{(n)}$ 为异常值；检验下侧值时，当 $D'>D_{1-\alpha}$（n），$x_{(1)}$ 为异常值；否则，判断为无异常值。

2）异常值在双侧时　确定显著性水平 α，查出临界值 $\tilde{D}_{1-\alpha}$（n）（见表 1.2-20）

当 $D>D'$，$D>\tilde{D}_{1-\alpha}$（n），$x_{(n)}$ 为异常值；当 $D'>D$，$D'>\tilde{D}_{1-\alpha}$（n），$x_{(1)}$ 为异常值；否则，判断无异常值。（统计量公式仍见表 1.2-20）

表 1.2-20　临界值 $\tilde{D}_{1-\alpha}$（n）表

n	统计量	95%	99%	n	统计量	95%	99%
3	r_{10} 和 r'_{10} 中较大者	0.970	0.994				
4		0.829	0.926	19	r_{22} 和 r'_{22} 中较大者	0.501	0.580
5		0.710	0.821	20		0.489	0.567
6		0.628	0.740	21		0.478	0.555
7		0.569	0.680	22		0.468	0.544
8	r_{11} 和 r'_{11} 中较大者	0.608	0.717	23		0.459	0.535
9		0.564	0.672	24		0.451	0.526
10		0.530	0.635				
11	r_{21} 和 r'_{21} 中较大者	0.619	0.709				
12		0.583	0.660	25	r_{22} 和 r'_{22} 中较大者	0.443	0.517
13		0.557	0.638	26		0.436	0.510
14	r_{22} 和 r'_{22} 中较大者	0.586	0.670	27		0.429	0.502
15		0.565	0.647	28		0.423	0.495
16		0.546	0.627	29		0.417	0.489
17		0.529	0.610	30		0.412	0.483
18		0.514	0.594				

在一组测量数据中，如有两个可疑值，其检验要分以下两种情况：

1）两个可疑值不在同一侧　先检验其中一个，如检验结果不是异常值，就继续检验另一个。如检验结果是异常值，则应舍弃后再重新计算 s 和 $\bar{x}$，然后再检验另一个，此时应选择 99% 的置信水平、单侧检验。

2）两个可疑值在同一侧　先检验最内侧的一个，计算 s 和 $\bar{x}$ 时，另一最外侧的数应不计在内，如判定内侧的为异常值，那外侧的更应舍弃，如不是，那就再继续检验另一个，注意应是单侧检验。

在处理异常值时还应注意：

1）在重复测量过程中，如发现有仪器不正常或操作失误，应即停止测量，确定原因，并加以改正。

2）如测量结束后发现可疑值，也应在确认原因后方可舍去。如没有充分的理由，均不能随意舍去或修改。

3）在测量次数较少的情况下，发现可疑值，一般应在相同实验条件下，重复若干次后再进行统计检验。

4）决定舍弃的异常值，要写明原因，保留在记录中备查。

5）国家标准推荐　检验一个可疑值以 Grubbs 法为准；一个以上可疑值，以 Dixon 检验法为准，一般 α 应取小一些，如 $\alpha=0.01$ 较好。

3　材料检测的测量不确定度的表述

实验结果的表达，必须完整、正确地反映出实验中进行测量的全过程及其研究的结论，特别是测量结果的不确定程度的表征。但是由于与真值相联系的误差概念不可能用于对测量结果的可靠程度的表征，这就使得各种国际组织都建议，应当使用测量不确定度的概念。

经过许多国际组织多年的研究和讨论，1993 年终于制定了《测量不确定度表示指南》（Guide to the Expression of Un-



certainty in Measurement）并得到了包括 IUPAC 在内的七个国际组织的批准。

目前《测量不确定度表示指南》（GUM）的执行已得到了包括中国在内的许多国家政府机构的批准。

3.1 不确定度的基本概念

在科学研究、工业生产、商业贸易、质量检验等各个领域都在进行着大量的测量工作，由于测量的局限性，任何测量都存在不确定度，也就是说测量结果具有不确定、不肯定的程度。测量不确定度是测量结果质量的定量表征，测量结果必须有不确定度说明才是完整和有意义的。

（1）不确定度的定义

根据 GUM 的定义：不确定度是测量结果所含有的一个参数，它用以表征合理赋予被测量的值的分散性。

在不确定度的传统的定义中，不确定度被认为是一个以被测值为中心的一个数值范围，这个数值范围以一定的概率包含着真值。

不确定度与误差的关系可以用下面正态分布的曲线图（图 1.2-7）来表示：

从图 1.2-7 中可以看出，真值是包含在一个以测量值（一般是均值）为中心的 99% 的置信区间内。不确定度是与分布有关的，而误差却是与分布无关的。不确定度与误差也有着相同的地方，那就是它们的来源是相同的。

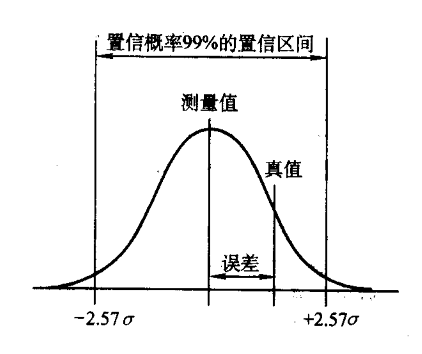


图 1.2-7 不确定度和误差

一般来说，测量结果只能是被测量值的估计值或近似值，但是，只有在这一估计值附有不确定度时，它才是完整的。

（2）不确定度的分类

不确定度通常可以分为两大类，即标准不确定度和扩展（展伸）不确定度，前者是以标准偏差来表示的不确定度，后者则用来表达测量值的一个合理的分布区间，又称范围不确定度，它特别适用于涉及到健康、安全及法规的应用时，此时常需提供一个合理的区间。

3.2 标准不确定度的评定

标准不确定度又可分成：A 类标准不确定度 u_A，B 类标准不确定度 u_B 和合成标准不确定度 $u_C(y)$。

（1）A 类标准不确定度 u_A 的评定

A 类标准不确定度 u_A 指的是用统计方法评定的标准不确定度，它是建立在观察数据的概率分布的基础上的。常用的就是标准偏差法，还有极差法。

如标准偏差为 S_i，则 A 类标准不确定度为：

$$u_A = S_i \tag{1.2-31}$$

极差 R 和标准偏差 S 一样，也可用来表征测量值的离散特性，即

$$S = R/d_n \tag{1.2-32}$$

d_n 是与测量次数有关的系数，在重复或复现性条件下，单次测量结果的标准差就可以用 R/d_n 来估算，d_n 取的数值见表 1.2-1。

（2）B 类标准不确定度 u_B 的评定

B 类标准不确定度 u_B 指的是用非统计方法评定的标准不确定度。即是说用于评定的标准偏差不是在统计控制状态下进行重复观察得到的，而是根据相关的信息估计出的“近似”标准偏差或“等价”标准偏差。这些可用于估计的信息有：

1）以前的观察数据（并非当前评定中实际的观察数据）；

2）对有关技术资料及测量仪器特性的了解和经验的判断；

3）校准证书、检定证书或其它技术文件提供的数据、准确度的级别（包括极限误差）；

4）手册或某些资料给出的参考数据及其不确定度；

5）技术规范中对某些测量方法所规定的重复性限 r 或复现性 R。

根据这些信息，再按照一定的方法来估计出标准偏差，如估得的标准偏差为 S_j，则

$$u_B = S_j \tag{1.2-33}$$

例如文献值阿伏加德罗常数 $L = (6.022\,136\,7 \pm 0.000\,003\,6) \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$（自由度为 7），即可评定为 $u_B = 0.000\,003\,6 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$。

应该指出，B 类标准不确定度与 A 类标准不确定度同样是可信的。

（3）合成标准不确定度 $u_c(y)$ 的评定

合成标准不确定度 $u_c(y)$ 指的是：当测量结果的不确定度由若干标准不确定度分量构成时，按各分量的方差或协方差算得的标准不确定度，简记为 u_c 或 $u_c(y)$。

当测量模型为：

$$y = f(x_1, x_2, \cdots x_n)$$

计算公式是：

1）当各标准不确定度分量互相独立、不相关时：

$$u_c^2 = u_c^2(y) = \sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u^2(x_i) \tag{1.2-34}$$

此时 $\frac{\partial f}{\partial x}$ 均为 1，$u(x_i)$ 既可按 A 类，也可按 B 类评定。

$$\therefore\ u_c^2 = \sum_{i=1}^{N} u_i^2 \tag{1.2-35}$$

$$u_c = \sqrt{\sum u_i^2} \tag{1.2-36}$$

2）当各标准不确定度分量并不互相独立时：

式（1.2-34）中，$\frac{\partial f}{\partial x}$ 就不会是 1，除了该项外还需加上含有相关系数的项

$$2\sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j} r(x_i, x_j) u(x_i) u(x_j) \tag{1.2-37}$$

其中：$r(x_i, x_j)$ 表示 x_i，x_j 的相关系数，

除了以上这两点外，若各类不确定度之间有一个为主，其它均可忽略时，此时的 u_c 可能就是 u_A 或 u_B。

合成不确定度可用来报告以下的测量结果：

① 基本计量研究的测量结果；②基本物理常数测量的结果；③有关 SI 单位的国际比较的测量结果。

所有的标准不确定度分量，不论是 A 类还是 B 类，均可用 u_i（$i = 1, 2, 3\cdots$）表示，而 u_A 表示的是所有 A 类不确定度分量合成后的不确定度，u_B 则表示的是所有 B 类不确定度分量合成后的不确定度。标准不确定度又可简称为不确定度。



3.3 扩展不确定度的评定

扩展不确定度是一个确定测量结果区间的量，有时也称为范围不确定度，是将合成不确定度 u_c 乘以包含因子 k 而得到该区间的。即：

$$U = ku_c(y) \tag{1.2-38}$$

包含因子 k 通常取 2～3，以保证应有的置信概率。扩展不确定度的定义应是：合理赋予被测量之值分布的大部分可望包含于此区间，其概率应超过 90%。

根据不同的包含因子值，扩展不确定度又可以分为以下四种：

1）U（$k=2$） 是指两倍的合成不确定度，即 $2u_c(y)$。包含因子 $k=2$。

2）U（$k=3$） 即是三倍的合成不确定度，即 $3u_c(y)$。包含因子 $k=3$。

3）U_{95} 以置信概率为 95% 给出的置信区间半宽，即 $k_{95}u_c(y)$。k_{95} 是 t 分布临界值，即是 $t_{0.05,v}$ 值。包含因子 $k=k_{95}$。

4）U_{99} 以置信概率为 99% 给出的置信区间半宽，即 $k_{99}u_c(y)$。k_{99} 是 t 分布临界值，即是 $t_{0.01,v}$ 值。包含因子 $k=k_{99}$。

一般来说，在基准工作中有较高质量要求的测量需取 $k=3$ 或 k_{99}，一般的测量可取 $k=2$ 或 k_{95}。

3.4 相对不确定度

相对不确定度，即是不确定度除以被测量之值，它的表示符号是在不确定度的下角标上 rel 字符来表示，如：$u_{A,rel}$，u_{rel}（$k=3$）…等，分别表示 $u_{A,rel}=\frac{u_A}{|y|}$，$u_{rel}(k=3)=\frac{u(k=3)}{|y|}$。

3.5 不确定度的传播

在测量过程中，常常需要多步的测量，每一次测量结果都会带来不确定度，因此最终的不确定度应是这许多不确定度在计算时被传播的结果。通常我们就把这种在计算时不确定度传递的过程叫作不确定度的传播。这种传播以前曾被称之为误差的传递。

一个被测量值 y，常常是需要通过多步的间接测量测出相关的被测量 x_1，x_2…，当然也可以是一些文献值，最后再按一定的函数关系来计算得出 y 的测量结果。

若存在着 $y=f(x_1, x_2\cdots)$

那么，不确定度计算的传播公式即为：

$$u^2(y)=\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2u^2(x_1)+\left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2u^2(x_2)+\left(\frac{\partial y}{\partial x_3}\right)^2u^2(x_3)+\cdots \tag{1.2-39}$$

1）对于较简单的计算关系 如 $y=Ax$，根据公式即可得到

$$u^2(y)=A^2u^2(x) \tag{1.2-40}$$

$$y=x_1+x_2-x_3,\ u^2(y)=u^2(x_1)+u^2(x_2)+u^2(x_3) \tag{1.2-41}$$

2）对于复杂的计算关系 如直接按照公式求偏导数计算将会很复杂，可采用先求 y 的相对不确定度的办法，然后再计算 y 的不确定度，也就是

$$u(y)=\frac{u(y)}{y}\times y \tag{1.2-42}$$

如 $y=x_1^{p_1}x_2^{p_2}x_{3^p}^3\cdots x_n^{p_n}$，

则

$$\left[\frac{u(y)}{y}\right]^2=P_1^2\left[\frac{u(x)_1}{x_1}\right]^2+P_2^2\left[\frac{u(x_2)}{x_2}\right]^2+\cdots+p_n^2\left[\frac{u(x_n)}{x_n}\right]^2 \tag{1.2-43}$$

可见，y 的相对不确定度等于各分量相对不确定度平方之和。

在标准不确定度的传播中，偏导数 $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ 是定量地给出了 y 与 x_i 之间的相互变化关系的比值，因此通常又将它称为灵敏系数，用 c_i 表示。

3.6 测量不确定度的报告与表示

在科学研究、工农业生产和商业贸易中，应用测量不确定度来表征基准试剂、检定测试的水平、检定仪器设备的质量等等，已为国际上所公认。

分析测量的最终结果采用不确定度的报告，应视为分析测量表征的不可缺少的部分。不仅如此，还应认识到测量不确定度的表达并不只是局限于某几个分析数据误差的表征或仅仅是误差概念的讨论，更重要的是它关系到所有测量的科学性和正确性。国际 ISO 技术局已将 GUM 作为 ISO 国际标准起草和提出时应执行的方针文件，因而在工业、商业乃至商检、环境监测等各部门，不确定度表达规范的执行已是十分重要的事情。

报告测量结果的不确定度，还必须完善地提供评定不确定度的所有信息，诸如分析测试方法、仪器、各种标准乃至使用的常数，和其它资料的来源；在计算不确定度时所用到的分析函数、灵敏系数、评定方法等。

不确定度的报告还应该注意正确的表达方式：

（1）用合成不确定度 $u_c(y)$ 来表征时

表达形式可以有多种，例如报告一标准砝码的标准不确定度，砝码的标称值为 100 克，

就可用以下几种：

1）$m_s=100.021\ 47$ g，$u_c=0.35$ mg。

2）$m_s=100.021\ 47$（35）g，括号里的两位数字，就是 u_c，它是与测量结果的最后两位数对齐的。

3）$m_s=100.021\ 47$（0.000 35）g，括号里的就是 u_c。

（2）用扩展不确定度 U 来表征时

通常可直接用 $Y=y\pm U$ 的形式来给出最终的分析测试的结果，但必须要对不确定度加以说明。例如 $m_s=100.021\ 47\pm0.007\ 9$ g 是表示 ± 号后的数值即为扩展不确定度 $U=ku_c(y)$，此外，还需指出 $u_c=0.35$ mg，t 分布，$k=2.26$，自由度为 9。当然，也可以表达为如 $U_{95}=k_{95}u_c(y)$ 的形式。

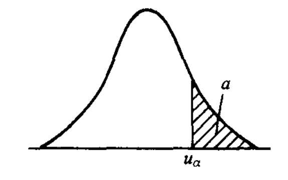
通常不确定度的报告，还应给出自由度，如无法获得时，也应说明它据以计算的合成标准不确定度及包含因子。如涉及有效自由度的计算，可参考专门文献。

不确定度的有效数字，一般取两位，进行中间计算时，可多保留一位。在修约时，应只入不舍为好。



附表 1 标准正态分布表（α 值）

$$\alpha = \int_{u_\alpha}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}u^2\right) du$$



u_α	.00	.01	.02	.03	.04	.05	.06	.07	.08	.09
0.0	.500 0	.496 0	.492 0	.488 0	.484 0	.480 1	.476 1	.472 1	.468 1	.464 1
0.1	.460 2	.456 2	.452 2	.448 3	.444 3	.440 4	.436 4	.432 5	.428 6	.424 7
0.2	.420 7	.416 8	.412 9	.409 0	.405 2	.401 3	.397 4	.393 6	.389 7	.385 9
0.3	.382 1	.378 3	.374 5	.370 7	.366 9	.363 2	.359 4	.355 7	.352 0	.348 3
0.4	.344 6	.340 9	.337 2	.333 6	.330 0	.326 4	.322 8	.319 2	.315 6	.312 1
0.5	.308 5	.305 0	.301 5	.298 1	.294 6	.291 2	.287 7	.284 3	.281 0	.277 6
0.6	.274 3	.270 9	.267 6	.264 3	.261 1	.257 8	.254 6	.251 4	.248 3	.245 1
0.7	.242 0	.238 9	.235 8	.232 7	.229 6	.226 6	.223 6	.220 6	.217 7	.214 8
0.8	.211 9	.209 0	.206 1	.203 3	.200 5	.197 7	.194 9	.192 2	.189 4	.186 7
0.9	.184 1	.181 4	.178 8	.176 2	.173 6	.171 1	.168 5	.166 0	.163 5	.161 1
1.0	.158 7	.156 2	.153 9	.151 5	.149 2	.146 9	.144 6	.142 3	.140 1	.137 9
1.1	.135 7	.133 5	.131 4	.129 2	.127 1	.125 1	.123 0	.121 0	.119 0	.117 0
1.2	.115 1	.113 1	.111 2	.109 3	.107 5	.105 6	.103 8	.102 0	.100 3	.098 5
1.3	.096 8	.095 1	.093 4	.091 8	.090 1	.088 5	.086 9	.085 3	.083 8	.082 3
1.4	.080 8	.079 3	.077 8	.076 4	.074 9	.073 5	.072 1	.070 8	.069 4	.068 1
1.5	.066 8	.065 5	.064 3	.063 0	.061 8	.060 6	.059 4	.058 2	.057 1	.055 9
1.6	.054 8	.053 7	.052 6	.051 6	.050 5	.049 5	.048 5	.047 5	.046 5	.045 5
1.7	.044 6	.043 6	.042 7	.041 8	.040 9	.040 1	.039 2	.038 4	.037 5	.036 7
1.8	.035 9	.035 1	.034 4	.033 6	.032 9	.032 2	.031 4	.030 7	.030 1	.029 4
1.9	.028 7	.028 1	.027 4	.026 8	.026 2	.025 6	.025 0	.024 4	.023 9	.023 3
2.0	.022 8	.022 2	.021 7	.021 2	.020 7	.020 2	.019 7	.019 2	.018 8	.018 3
2.1	.017 9	.017 4	.071 0	.016 6	.016 2	.015 8	.015 4	.015 0	.014 6	.014 3
2.2	.013 9	.013 6	.013 2	.012 9	.012 5	.012 2	.011 9	.011 6	.011 3	.011 0
2.3	.010 7	.010 4	.010 2	.009 90	.009 64	.009 39	.009 14	.008 89	.008 66	.008 42
2.4	.008 20	.007 98	.007 76	.007 55	.007 34	.007 14	.006 95	.006 76	.006 57	.006 39
2.5	.006 21	.006 04	.005 87	.005 70	.005 54	.005 39	.005 23	.005 08	.004 94	.004 80
2.6	.004 66	.004 53	.004 40	.004 27	.004 15	.004 02	.003 91	.003 79	.003 68	.003 57
2.7	.003 47	.003 36	.003 26	.003 17	.003 07	.002 98	.002 89	.002 80	002 72	.002 64
2.8	.002 56	.002 48	.002 40	.002 33	.00 226	.002 19	.002 12	.002 05	.001 99	.001 93
2.9	.001 87	.001 81	.001 75	.001 69	.001 64	.001 59	.001 54	.001 49	.001 44	.001 39
3	.001 35	$.0^{3}968$	$.0^{3}687$	$.0^{3}483$	$.0^{3}337$	$.0^{3}233$	$.0^{3}159$	$.0^{3}108$	$.0^{4}723$	$.0^{4}481$
4	$.0^{4}317$	$.0^{4}207$	$.0^{4}133$	$.0^{5}854$	$.0^{5}541$	$.0^{5}340$	$.0^{5}211$	$.0^{5}130$	$.0^{6}793$	$.0^{6}479$
5	$.0^{6}287$	$.0^{6}170$	$.0^{7}996$	$.0^{7}579$	$.0^{7}333$	$.0^{7}190$	$.0^{7}107$	$.0^{8}599$	$.0^{7}332$	$.0^{7}182$
6	$.0^{9}987$	$.0^{9}530$	$.0^{9}282$	$.0^{9}149$	$.0^{10}777$	$.0^{10}402$	$.0^{10}206$	$.0^{10}104$	$.0^{11}523$	$.0^{11}260$

表中 α 值中上角注表示小数点后“0”的个数，如 $.0^{3}968$ 即 α 值为 0.000 968



附表 2　t 检验临界值

自由度 z \ α 单侧	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
双侧	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
1	3.078	6.31	12.71	31.82	63.66
2	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.48	2.02	2.57	3.37	4.03
6	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.41	1.89	2.37	3.00	3.50
8	1.40	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.36	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.35	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.35	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95
16	1.34	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.33	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.33	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.33	1.73	2.00	2.54	2.86
20	1.33	1.72	2.09	2.53	2.85
21	1.32	1.72	2.08	2.52	2.83
22	1.32	1.72	2.07	2.51	2.82
23	1.32	1.71	2.07	2.50	2.81
24	1.32	1.71	2.06	2.49	2.80
25	1.32	1.71	2.06	2.49	2.79
26	1.31	1.71	2.06	2.48	2.78
27	1.31	1.70	2.05	2.47	2.77
28	1.31	1.70	2.05	2.47	2.76
29	1.31	1.70	2.05	2.46	2.76
30	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75
40	1.30	1.68	2.02	2.42	2.70
60	1.30	1.67	2.00	2.39	2.66
120	1.29	1.66	1.98	2.36	2.62
∞	1.28	1.64	1.96	2.33	2.58

附表 3　F 检验临界表（单侧）

$\alpha=0.10$

z_2 \ z_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
1	39.3	49.5	53.6	55.8	57.2	58.2	58.9	59.4	59.9	60.2	61.2	61.7	62.3	62.7	63.0	63.2	63.3	63.3
2	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.42	9.44	9.46	9.47	9.48	9.49	9.49	9.49
3	5.54	5.46	5.39	5.34	5.31	5.28	5.27	5.25	5.24	5.23	5.20	5.18	5.17	5.15	5.14	5.14	5.14	5.13
4	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.87	3.84	3.82	3.80	3.78	3.77	3.76	3.76
5	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.24	3.21	3.17	3.15	3.13	3.12	3.11	3.10
6	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94.	2.87	2.84	2.80	2.77	2.75	2.73	2.37	2.72
7	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.63	2.59	2.56	2.52	2.50	2.48	2.48	2.47
8	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.46	2.42	2.38	2.35	2.32	2.31	2.30	2.29
9	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.34	2.30	2.25	2.22	2.19	2.17	2.17	2.16
10	3.28	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32	2.24	2.20	2.16	2.12	2.09	2.07	2.06	2.06
11	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.17	2.12	2.08	2.04	2.00	1.99	1.98	1.97
12	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21	2.19	2.10	2.06	2.01	1.97	1.94	1.92	1.91	1.90
13	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16	2.14	2.05	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.85	1.85
14	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12	2.10	2.01	1.96	1.91	1.87	1.83	1.82	1.80	1.80
15	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09	2.06	1.97	1.92	1.87	1.83	1.79	1.77	1.76	1.76
16	3.05	2.67	2.46	2.33	2.24	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	1.94	1.89	1.84	1.79	1.76	1.74	1.73	1.72
17	3.03	2.64	2.44	2.31	2.22	2.15	2.10	2.06	2.03	2.00	1.91	1.86	1.81	1.76	1.73	1.71	1.69	1.69
18	3.01	2.62	2.42	2.29	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.98	1.89	1.84	1.78	1.74	1.70	1.68	1.67	1.66
19	2.99	2.61	2.40	2.27	2.18	2.11	2.06	2.02	1.98	1.96	1.86	1.81	1.76	1.71	1.67	1.65	1.64	1.63
20	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94	1.84	1.79	1.74	1.69	1.65	1.63	1.62	1.61
22	2.95	2.56	2.35	2.22	2.13	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90	1.81	1.76	1.70	1.65	1.61	1.59	1.58	1.57
24	2.93	2.54	2.33	2.19	2.10	2.04	1.98	1.94	1.91	1.88	1.78	1.73	1.67	1.62	1.58	1.56	1.54	1.53
26	2.91	2.52	2.31	2.17	2.08	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.76	1.71	1.65	1.59	1.55	1.53	1.51	1.50



续附表 3

z_2 \ z_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	∞
28	2.89	2.50	2.29	2.16	2.06	2.00	1.94	1.90	1.87	1.84	1.74	1.69	1.63	1.57	1.53	1.50	1.49	1.48
30	2.88	2.49	2.28	2.14	2.05	1.98	1.93	1.88	1.85	1.82	1.72	1.67	1.61	1.55	1.51	1.48	1.47	1.46
40	2.84	2.44	2.23	2.09	2.00	1.93	1.87	1.83	1.79	1.76	1.66	1.61	1.54	1.48	1.43	1.41	1.39	1.38
60	2.79	2.39	2.18	2.04	1.95	1.87	1.82	1.77	1.74	1.71	1.60	1.54	1.48	1.41	1.36	1.33	1.31	1.29
80	2.77	2.37	2.15	2.02	1.92	1.85	1.79	1.75	1.71	1.68	1.57	1.51	1.44	1.38	1.32	1.28	1.26	1.24
100	2.76	2.36	2.14	2.00	1.91	1.83	1.78	1.73	1.70	1.66	1.56	1.49	1.42	1.35	1.29	1.26	1.23	1.21
∞	2.71	2.30	2.03	1.94	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.60	1.49	1.42	1.34	1.26	1.18	1.13	1.08	1.00

$\alpha = 0.01$

z_2 \ z_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	4 052	5 000	5 403	5 625	5 764	5 859	5 928	5 982	6 022	6 056	6 106	6 157	6 209	6 235	6 261	6 287	6 313	6 339	6 366
2	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1	26.9	26.7	26.6	26.5	26.4	26.3	26.2	26.1
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.2	14.0	13.9	13.8	13.7	13.7	13.6	13.5
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89	9.72	9.55	9.47	9.38	9.29	9.20	9.11	9.02
6	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.31	7.23	7.14	7.06	6.97	6.88
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16	6.07	5.99	5.91	5.82	5.74	5.65
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.28	5.20	5.12	5.03	4.95	4.86
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.73	4.65	4.57	4.48	4.40	4.31
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.33	4.25	4.17	4.08	4.00	3.91
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.02	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.59	3.51	3.43	3.34	3.25	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.69	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.43	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.18	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.08	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	3.00	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.92	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.80	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.75	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.70	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.66	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.85	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.62	2.54	2.45	2.36	2.27	2.17
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.47	2.39	2.30	2.21	2.11	2.01
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.02	1.92	1.80
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	2.12	2.03	1.94	1.84	1.73	1.60
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.95	1.86	1.76	1.66	1.53	1.38
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.79	1.70	1.59	1.47	1.32	1.00

$\alpha = 0.05$

z_2 \ z_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	244	245	248	249	250	251	252	253	254
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93



续附表 3

z_2 \ z_1	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	∞
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
∞	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

编写：朱万森（复旦大学）

第3章　材料检测实验室质量管理

所有从事材料检测工作的实验室称之为材料检测实验室。而所谓检测就是指按照规定程序，由确定给定产品的一种或多种特性、进行处理或提供服务所组成的技术操作。检测实验室出具数据的科学性、准确性、公正性是所有实验室工作的根本宗旨，检测实验室出具数据的可信度是实验室能够生存的基本条件之一。为了达到这一目标，实验室就必须依据一定的要求来建设；为证实实验室具有完成这一目标的能力，权威机构需要依据一定的要求对实验室进行评审。本章就材料检测实验室如何建立其质量体系，检测实验室认可动态，标准物质（标准样品）及其在材料检测中的作用，检测技术的标准化等进行介绍。

1　材料检测实验室质量体系的建立

1.1　质量和质量体系的基本概念

朱兰（Joseph H.Juran）博士是世界著名的质量管理专家，他所倡导的质量管理理念和方法始终影响着世界以及世界质量管理的发展。朱兰认为，质量就是产品在使用期间能满足使用者的需求。ISO 9000：2000对质量给出的定义是："一组固有特性满足要求的程度。"

检测实验室为了保证检测报告，实验室的产品能满足社会上广大客户的质量要求，把实验室的组织机构、工作程序、职责、质量活动过程和各类资源、信息等协调整体优化，形成的有机整体，构成实施质量管理的质量体系。ISO 8402：94对质量体系的定义："为实施质量管理所需的组织结构、程序、过程和资源。"所谓"体系"是为对有关事物相互关联、相互作用各方面，通过系统性的优化整合为相互协调的有机整体。在ISO 9000：2000《质量管理体系－基础和术语》中将原标准中"质量体系"术语改称为"质量管理体系"，其定义是："在质量方面指挥和控制组织的管理体系。"而所谓管理体系就是"建立质量方针和质量目标并实现这些目标的体系"。可见新的"质量管理体系"是从体系角度加以阐述。定义中明确"质量管理体系"是建立质量方针和质量目标并实现这些目标的一组相互联系、相互作用的要素集合。而质量体系的内容则由组织结构、程序、过程和资源四个部分组成并进行系统优化集合为一个整体，为实施质量管理，实现质量方针和质量目标服务。质量体系的内容应以满足质量目标的需要为准。可以认为"质量体系"和"质量管理体系"两者之间在内涵上无实质性差异，只是"质量管理体系"更加明确其是为建立和实现质量方针和目标而设立。

1.2　实验室建立质量体系的必要性

随着商品生产的不断发展和国际贸易的日益增加，尤其是我国已加入WTO，在商品交易中对性能和质量的要求也日趋规范化，迫切希望实验室能为之提供准确、可靠的数据。而实验室是否有能力向社会出具高质量的检测报告或校准证书，并得到社会各方面的信赖和认可，已成为实验室能否适应市场需求的核心问题。也就是说，实验室必须十分重视校准或检测工作的质量，保证准确、可靠、及时地出具检测报告。

1.2.1　影响检测报告质量的因素

为了满足社会对检测报告的质量要求，检测实验室不能仅靠对检测报告的校核和审定进行把关，而应当对影响报告质量的各种因素（人、机、料、法、环等）进行全面控制。其控制范围应涉及形成证书或报告的全过程。ISO/IEC 17025：2005在技术要求的总则中指出：决定实验室检测和校准的正确性和可靠性的因素，包括人员、设施和环境条件、检测和校准方法及方法的确认、设备、测量的溯源性、抽样、检测和校准物品的处置等。检测实验室为了开展有效的质量控制活动，采取预防措施，减少或消除质量问题的产生，就必须以质量体系的概念去分析、研究上述质量形成过程中各项活动的相互联系和相互制约的关系，以整体优化的要求处理好各项质量活动中的协调和配合关系。实验室还必须掌握管理体系运行规律，及时分析解决体系运行中出现的问题，并注意研究、解决内外环境变化时体系的适应性问题，使管理体系能够持续有效地运行。ISO/IEC 17025：2005是对检测和校准实验室能力的通用要求，从某种角度来说，也可以说是实验室建设和管理的基本要求。

1.2.2　检测实验室质量体系的总体要求

ISO/IEC 17025：2005《检测和校准实验室能力的通用要求》中指出："实验室应建立、实施和维持与其活动范围相适应的管理体系。应将其政策、制度、计划、程序和指导书制定成文件，并达到确保实验室检测结果质量所需的程度。体系文件应传达至有关人员，并被其理解、获取和执行。"这是对实验室管理体系提出的总体要求。从中可以明确以下几点：

1）实验室应建立、实施和维持其管理体系，使其达到确保检测结果质量所需程序的目的，这是所有检测实验室管理体系的共同目的。

2）各实验室在遵循ISO/IEC 17025：2005标准建立管理体系时，应充分地应用自身的各项资源，建立与其工作范围、工作类型、工作量相适应的管理体系。

3）实验室应将管理体系所涉及的政策、制度、计划、程序以及各类指导书制定成文件，即形成管理体系文件。

4）为了管理体系有效实施，有必要将管理体系文件传达到有关人员，并使其获得、理解和认真执行。

1.2.3　质量方针和质量目标

实验室建立管理体系是为了实施质量管理并使其实现和达到质量方针和质量目标，因此，实验室建立管理体系时首先要确定自身的质量方针和质量目标。

所谓质量方针是"由组织的最高管理者正式发布的该组织的总的质量宗旨和方向"。质量方针在内容上：应从产品质量要求、使客户满意以及对持续改进做出承诺。质量方针在实施上：应大力宣传使各层次都能理解和贯彻，并不断地对其进行适宜性评审（例如管理评审）。必要时，可对其进行修改，以适应组织内外环境的改变。

所谓质量目标是"与质量有关的，所追求或作为目的的事物"。它要求应尽可能定量，即可通过检验、计算或其他测量方法确定一量值，并与设定值进行比较，以确定实现的程度。实验室管理体系中与质量有关的政策，包括质量方针的声明，应在质量手册中规定。应制定总体目标，并在管理评审中加以评审。质量方针声明应由最高管理者授权发布。实验室的质量方针和目标能否被全面贯彻和实现，关键在实验室管理体系运行是否达到持续有效和不断完善的状态。

1.3　管理体系的构成

1.3.1　管理体系的组成

如前所述，管理体系由组织结构、程序、过程和资源四



个部分组成。

实验室的组织结构是实验室全体人员为实现自身的质量方针、质量目标而进行的分工协作，以及在职责、权力方面所形成的结构体系，它可以从以下几个方面来理解：

1）组织结构的本质是实验室员工的分工协作关系；

2）实验室设置组织结构的目的是为了实现实验室的质量方针和目标，因此，它是实现质量方针、目标的保证；

3）实验室组织结构的内涵是实验室员工在职、责、权方面的结构体系，一般称之为权责结构。

组织结构在设置时应考虑质量职能的实施和监督两个方面，不论实验室处在什么时间段或关键职能是什么，都要设定专职的质量管理部门，负责质量活动计划、组织、指导、协调和监督。组织结构是有职责要求的，这里的职责是指对实验室所有从事对质量有影响的人员明确规定其责任权限的关系。也就是实验室为实现质量方针、目标所进行的职权设计，它是从整体角度正确处理实验室上下级和同级之间的职权关系，把质量职权合理分配到各个层次及部门，明确规定不同部门、不同人员的具体职权，建立起集中统一、步调一致、协调配合的质量职权结构。职权结构的设计是实验室为完成质量方针、目标的一项复杂而细致的工作，设计中必须维护指挥的统一，保证政令统一集中。如果一个实验室在统一指挥方面产生不协调或发生多头领导，多头指挥，下级将无所适从，质量管理将导致混乱，并直接影响下级对本职工作的责任感，最后将使实验室的质量方针、目标不能得到实现。

程序是为完成活动所规定的途径。程序性文件是实验室人员工作的行为规范和准则，它明确规定从事与某一程序对应的工作，应由哪个部门做，由谁去做，怎样做……由谁来协助，应用何种材料，设备，在何种环境条件下去做等等。程序有管理性和技术性程序两种，一般所说的程序都是指管理性的，即管理体系程序；技术性程序一般指作业指导书之类。

管理体系程序要求形成文件。编制一份书面的或文件化的程序，其内容通常包括目的、范围、工作流程、引用文件和所使用的记录表格等。程序性文件作为实验室相关人员的行为准则，必须能客观地反映实验室内部的现实，反映实验室整体素质。因此，在建立程序文件时，应遵循实事求是的原则，不能简单地照抄照搬其他实验室的文件。程序文件既然作为实验室客观工作的反映，就应对实验室人员具有约束力，任何涉及某一工作领域的人员均不能违反相应的程序。程序文件的制定、批准、发布都应遵从文件控制程序。

过程是将输入转化为输出的一组彼此相关的资源和活动。过程是一个重要的概念，一个实验室的质量管理就是通过对实验室内各种过程进行管理来实现的。“管理体系是由若干要素组成的”是一种习惯的说法，实际上大多数管理体系要素都是过程。为了建立并实施一个有效的管理体系，实验室应根据自身的具体情况确定有哪些过程；确定达到过程质量要求的方法，并形成文件化程序；确定实施这些过程的活动及其相应的职责、权限、程序和资源。一个有效的管理体系不只是过程的总和，更重要的是使这些过程相互协调，确定它们之间的接口，使每个过程的输出都能提供预期的结果。

资源：包括人员、设备、设施、资金、技术和方法，管理体系应提供适宜的各项资源以确保各项过程和检测的质量。

衡量一个实验室的资源保障，主要反映在是否具有满足检测所需的各种仪器、设备、设施和一批具有丰富经验，有资历的检测和管理人员。这是实验室能出具高质量报告的必要条件。实验室为了维持、发展和提高其工作范围和水平，应该：

1）加强人员培训、考核；

2）加强仪器设备的维护、添置和更新；

3）跟踪和研究检测/校准新技术。

1.3.2　管理体系组成的相互关系

可以看出组织结构、程序、过程和资源有如下的相互关系：

1）程序设计是组织结构设计的继续和细化，也是职权的进一步补充；程序的存在使组织结构更加规范化，起到巩固和稳定组织结构的作用。

2）程序和过程是密切相关的，质量管理是通过对过程的管理来实现的，过程的质量又取决于所投入的资源与活动，而活动的质量则是通过实施该项活动所采用的方法予以确保，控制活动的有效途径和方法制定在文件化程序之中。

3）书面程序为确保活动的质量提供了有效的途径和方法，只要认真执行书面程序的规定，就能确保过程的质量，从而使实验室的最终成果既检测报告的质量得到有效、可靠的控制。

1.4　管理体系的建立过程

实验室管理体系的建立过程就是质量管理和质量策划的过程。

1.4.1　质量策划

质量策划是质量管理的一部分，它致力于制定质量目标并规定必要的运行过程和相关资源以实现质量目标。质量策划的结果（包括变更）应形成文件。实验室应按照 ISO/IEC 17025：2005 标准的要求完善自身的质量体系。除了质量管理和作业策划外，实验室的质量策划活动还可以包括新增项目的策划、新增服务方式的策划、质量改进策划等。

1.4.2　管理体系的建立

实验室管理体系的建立过程一般包含下列几个阶段。

1）系统、全面地学习理解 ISO/IEC 17025：2005《检测和校准实验室能力的通用要求》和中国实验室国家认可委员会（CNAL）制定的实验室认可准则、认可规则等文件。特别是实验室负责人要率先学习，正确引导建立管理体系建立的全过程。

2）确定质量方针和质量目标。实验室的最高管理者应亲自主持制定质量方针和目标，指明管理体系应达到的水平。

3）确定要素和控制程序。检测实验室要根据自身的工作类型、工作范围及工作量，并考虑到自身的资源（人员素质、设备能力、管理体系运行经验等）情况，进行认真分析归纳，并在此基础上确定报告管理的形式的过程，列出实现质量方针和目标所选择的要素和控制程序。

4）设定（调整）机构，分配质量职能。

5）编制管理体系文件。通过质量手册、程序文件等编制，确定各项质量活动的工作方法，使各项质量活动有章、有序、有效，协调地进行。

1.4.3　管理体系的总体设计

管理体系的总体设计的目的是根据标准要求，结合实验室的具体情况，从质量方针、质量目标出发，系统分析质量管理和技术能力的总体要求，统筹规划，提出管理体系的总体方案。总体设计的内容一般包括：体系的组织结构、体系要素、质量活动、质量职责和权限、质量体系文件层次和纲目、应配备的资源等。

为满足管理体系总体设计要求需要做好的主要工作如下。

1）收集有关资料，进行管理体系环境分析。包括法律、技术和行政法规；国际、国家和行业标准，检定规程、校准

方法；CNAL的技术规范要求；委托方和市场对本实验室管理体系的要求等。

2）质量方针是指引实验室开展质量管理的"纲"，是建立管理体系的出发点。一个实验室的质量方针对内明确质量方向，激励员工的质量责任感，对外表示实验室最高领导的决心和承诺，使委托方能够了解得到什么样的服务，这是制定质量方针的目的。

3）质量目标是质量方针的具体化，管理者应将与关键质量要素有关的目标及对其所做的承诺写成文件。目标既要先进，又要可行，便于实施和检查。目标分为远期目标和近期目标两类，远期目标是近3～5年内，实验室争取达到的设想，又称突破性目标；而近期目标是指一年内可控制、可检查的目标，又称控制性目标。

4）对实验室的现状进行调查对比、分析。目的是弄清本实验室管理体系的现状与ISO/IEC 17025：2005之间的差异。首先要设计管理体系要素对比分析表，供调查对比、分析及采取相应措施用；其次，根据需要可对应到每一要素的具体条款。

5）在对体系要素调查对比的基础上，进一步从本实验室的类型、特点和质量管理工作的实际出发，对标准规定的要素做出重要性和相关性的评估，作为选定要素及采用程序的依据。

1.5　管理体系文件的编制

1.5.1　管理体系文件

管理体系文件是描述管理体系的一整套文件，它应满足管理体系有效运行的需要，作为开展各项质量活动的依据。质量体系文件是体现全部体系要素的要求，用文件的形式加以规定和描述，并作为管理体系运行的见证文件。它是一个实验室内部实施质量管理的法规，也是委托方证实管理体系实用性和实际运行状况的证明。它具有如下特点：

1）法规性　经批准的管理体系文件具有法规性，必须执行；

2）适用性　所有文件规定都以实际、有效的要求加以确定，以达到适用的目的；

3）唯一性　一个机构只有唯一的管理体系文件系统，一项质量活动只能规定唯一的程序；

4）见证性　管理体系文件是管理体系存在的见证。

编制体系文件应符合以下要求：

1）从整体出发，着眼于提高整个系统的功能；

2）体系文件应充分协调，做到相辅相成，相互衔接；

3）文件内容实事求是，切合实验室的实际水平及特点；

4）正式文件都应履行审批手续，以体现其指令性；

5）保持与现行体系文件的继承关系；

6）所有体系文件均需符合法律、法规和相应标准的规定。

管理体系文件包括：质量手册；质量计划；过程控制文件；完成规定任务的文件，如作业指导书，操作规程等；收集和报告数据或信息的表格；质量记录。

所谓质量记录是指阐明所取得的结果或所完成活动的证据的文件。质量记录可以涉及硬件产品、服务、测量溯源性形成的文件。质量记录的作用是提供验证的证据；对其进行分析可作为采取纠正措施和预防措施的证据。

管理体系文件的编写大致可以分为：先编手册后编程序文件；先编程序文件后编手册；二者交叉进行编写等三种方式。不论采用哪种方式，在编写过程中均需不断审核，不断采取纠正措施，不断修改完善新编写的体系文件，尤其要注意文件上下层次的相互衔接，不应相互矛盾，下一层次应比上层次文件更具体、更详细，上层次的文件应附有下层次支持性文件的目录，以便使用。

1.5.2　质量手册的编写

质量手册是规定组织质量管理体系的文件。其详略程度和编排格式根据实验室的规模和工作的复杂程度可以有所不同。它可以是独立的文件，也可以是组织文件的一部分。它的内容包括：

（1）管理体系的范围，ISO/IEC 17025：2005规定，实验室的管理体系应覆盖实验室在固定设施内、离开其固定设施的场所，或在相关的临时或移动设施中进行的工作；还规定了符合本标准要求，并能满足客户、法定管理机构的要求，以及满足认可机构的要求；

（2）程序性文件的主要内容或对其的引用；

（3）过程顺序和相互关系的描述，这包括所建立的支持过程的管理和控制方法。

1.5.3　程序文件的编写

程序这个概念的应用很广，因为从活动的内涵来看，大至检测的全过程，小至一个具体的作业都可称为一项活动，而为活动所规定的方法都可称为"程序"。不一定每项活动都对应有一个书面程序，但对管理体系的工作程序来说，则要形成文件，以对管理体系要素所涉及的各项活动进行连续和恰当的控制。

程序文件也不只是实施一项活动的步骤和顺序，它包括对活动产生影响的各种因素，如活动的目的、范围以及由谁做、在什么地点做、怎样做以及其它相关的物质保障条件等。一个程序文件对以上诸因素做出明确规定，也就是规定了活动方法。因此，在管理体系的建立和运行中，要通过程序文件的制定和实施，对管理体系的直接质量活动和间接的质量活动进行连续恰当的控制，以此手段保证质量体系能持续有效地运行，最终达到实现实验室的管理方针和质量目标。程序文件的一般要求：

1）对完成各项活动的方法做出规定，每份程序文件都应对一个要素或一组相互关联的要素进行描述；

2）每份程序文件应说明该项质量活动各环节输入、转换和输出所需的文件、物资、人员、记录以及与有关活动的接口关系；

3）规定开展各环节活动在物资、人员、信息和环境等方面应具备的条件；

4）明确对每个环节转换过程中各项因素的要求，即由谁做、做什么、做到什么程度、达到什么要求，如何控制、形成使命记录和报告，以及相应的审批手续；

5）规定输入、转换和输出过程中需要注意的例外或特殊情况的纠正措施。

程序文件是质量手册的基础，是质量手册的支持性文件，是手册中原则性要求的展开和落实。因此，编写程序文件时，必须以手册为依据，符合手册的要求；程序文件还应具有承上启下的功能，上接质量手册，下接作业指导书，控制作业指导书并把手册纲要性的规定具体落实到作业指导书中，从而为实现对检测报告质量的有效控制创造条件；程序文件应简练、明确和易懂。

程序文件的结构和内容如下：

1）目的　为什么要开展这项活动；

2）范围　开展此项活动所涉及的方面；

3）职责　由谁实施此项程序，明确其职责和权限；

4）工作流程　列出活动顺序和细节，明确各环节"输入-转换-输出"；

5）引用文件和表格　开展此项活动涉及的文件、引用的标准以及使用的表格、证实文件和记录的保存期。

按ISO/IEC 17025：2005要求应该建立的程序：

1）保护客户的机密信息和所有权的程序；

2）保证实验室诚信度的管理程序；

3）文件控制程序；

4）要求、标书与合同的评审程序；

5）服务和供应品的采购（包括消耗品的购买、验收、存储）程序；

6）处理客户投诉的程序；

7）不符合工作的控制程序；

8）实施纠正措施的程序；

9）实施预防措施的程序；

10）质量记录和技术记录的控制程序；

11）内部审核程序；

12）管理评审程序；

13）人员培训程序；

14）实验室内务管理程序（必要时）；

15）开展新工作的评审程序；

16）不确定度的评定的确认程序；

17）检测方法确认程序；

18）自动化检测的数据保护程序；

19）设备维护程序；

20）量值溯源与校准程序（包括参考标准、标准物质）；

21）期间核查程序；

22）抽样程序；

23）样品处理程序；

24）结果的质量保证控制程序；

25）在实验室固定设施以外进行检测、抽样时的附加程序；

26）检测报告管理程序。

1.6 管理体系的运行和持续改进

管理体系的运行是通过执行质量体系文件，实现质量目标、信息反馈及体系审核与评审等几个环节来实现。

1.6.1 管理体系的试运行

在管理体系文件编制完成后，体系进入试运行阶段。其目的是通过试运行，考验管理体系文件的有效性和协调性，并对暴露出的问题，采取改进和纠正措施，以达到进一步完善管理体系文件的目的。CNAL规定实验室在提出认可申请时，其管理体系应经过正式有效运行超过6个月（手册换版后需运行3个月以上），且进行了完整的内审和管理评审，申请方的运作处于稳定运行状态，方可予以正式受理。

在管理体系试运行中要重点做好以下的工作：

1）有针对性地宣贯管理体系文件。使全体员工认识到新建立的管理体系是对过去管理体系的变革，是为了与国际接轨，要适应这种变革就必须认真学习、贯彻管理体系文件；

2）实践是检验真理的唯一标准。体系文件通过试运行必然会出现一些问题，全体员工应将从实践中出现的问题和改进意见，如实反映给有关部门，以便采取纠正措施；

3）将体系试运行中暴露出的问题，如体系设计不周、项目不全等进行协调、改进；

4）加强信息管理。加强信息管理不仅是体系试运行的需要，也是保证试运行成功的关键。所有与质量活动有关的人员都应按体系文件要求，作好质量信息的收集、分析、传递、反馈、处理和归档工作。

为了加强对各项质量活动的监控，实验室应发挥质量监督员的作用。监督范围包括检测报告质量形成的全过程。质量监督员应将日常监督中发现的问题随时记录保存，作为审核和评审的依据材料。

管理体系文件即使规定得再好，如不认真执行，也是一纸空文，不能起到控制质量的作用。因此，建立管理体系既要求“有法可依”，即制定体系文件，又要“执法必严”，即坚决执行。

在试运行阶段，审核的重点，主要是验证和确认体系文件的适用性和有效性。审核和评审的主要内容包括：

1）规定的质量方针和目标是否可行；

2）体系文件是否覆盖了所有主要的质量活动，各文件之间接口是否清楚；

3）组织结构能否满足管理体系运行的需要，各部门、各岗位的质量职责是否明确；

4）管理体系要素选择得是否合理；

5）质量记录能否起到体系运行的证实作用；

6）所有员工是否养成了按体系文件工作的习惯，执行情况如何。

这个阶段审核的特点是：体系正常运行时审核的重点在符合性，而在试运行阶段，通常是将符合性与适应性结合起来进行；为使问题尽可能在试运行阶段暴露出来，除进行例行审核外，还应有全体员工的参与，鼓励他们通过试运行的实践，发现并提出问题；在试运行的每一个阶段结束后，一般应正式安排一次内审，以便及时对发现的问题进行纠正，对一些重大问题也应根据需要，适时地组织临时内审；在试运行中要对所有要素审核覆盖一遍；在内审的基础上，由最高管理者组织一次体系的管理评审。

根据在试运行中发现的问题，从各个方面获得的信息，通过管理评审由实验室的最高管理者确认并做出决策，再通过纠正措施和预防措施解决问题，使管理体系得到完善和改进。

一个有效、适用、完善的管理体系的标志是：对可能影响报告质量的各种因素都能经常、有序地、有办法使其处于受控状态，能够减少和消除质量问题的产生；在运行中，一旦出现质量问题，体系能立即反馈，及时研究，采取纠正和预防措施。

对于一个管理体系的检查，应抓住六个字，三句话，即：程序：干工作必须有程序；执行：有程序必须执行；记录：执行过的工作必须记录。

1.6.2 管理体系的内审

ISO 8402：1994对质量审核的定义是“确定质量活动和有关结果是否符合计划的安排，以及这些安排是否有效地实施，并适合于达到预定目标的有系统的独立检查”。ISO 9000：2000对审核的定义为“为获得审核证据并对其进行客观评价，以确定满足审核准则的程度所进行的系统的、独立的并形成文件的过程”。可以看出这两个定义之间并没有本质的区别。审核的确是一个过程，一个为确定质量活动是否符合要求所进行的系统的、独立并形成文件的过程。审核可以是第一方、第二方或第三方的审核。内部审核，即第一方审核，用于内部目的，由组织自己或以组织的名义进行，可作为组织自我合格声明的基础。外部审核包括通常所说的第二方审核和第三方审核。

通常由于下列一个或多个原因而开展审核：

1）当有建立合同关系的意向时，对供方进行初步评价；

2）验证组织自身的管理体系是否持续满足规定的要求并处于有效运作中；

3）在有合同关系的情况下，验证供方的管理体系是否持续满足规定的要求并处于有效运作中；

4）依据某一管理体系标准来评价组织自身的管理体系。

这些审核可以是例行的，也可能是由于组织的管理体系、过程、产品或服务质量发生重大变化；或是由于对纠正措施进行跟踪的需要而进行的。

内部审核的目的是确定管理体系与标准的符合性和实施

保持的有效性。检查管理体系及其要素是否符合标准要求，体系文件的各种规定是否得到有效地贯彻。提供减少、消除、特别是预防不合格所需的客观证据，并适合于质量目标的实现。按照标准的要求，内部审核实现要进行策划，即制定内部审核计划。策划包括年度审核方案的策划应规定审核的范围、频次和方法。策划的依据是所审核的活动和区域的状况和重要程度以及以往审核的结果。

审核准则是指“用作依据的一组方针、程序或要求”。内部审核的依据是质量手册和程序性文件。

对于内部审核实验室应编制相应的程序文件，文件应包括对实施审核、确保审核的独立性、记录结果和向管理者报告事项活动的职责和要求做出明确的规定。

审核所需的工作文件：

1）用来评价管理体系要素的检查表；

2）报告审核观察结果的表格；

3）记录审核员所得结论的证明依据的表格。

内部审核的实施过程包括从启动、现场评审、现场审核、审核报告到跟踪验证。其中应特别注意：

1）审核期间发现问题的部门管理者必须针对该问题采取纠正措施；

2）跟踪审核应包括对纠正措施进行验证并提供整改结果的报告。

3）审核工作应由经过培训、有资格的人员进行。审核人员应由非从事受审活动的人员承担。

现场检查应特别注意：

1）收集证据，通过面谈、检查文件、观察某方面的工作和现状来收集；发现重大的可能导致不合格的线索，即使不在检查表之列，也应记录并调查；对面谈所获得的信息，应通过实际观察、测试和记录等渠道予以验证；当发现审核的目的不可能实现时，组长应向最高管理者报告原因。

2）审核观察结果，所有审核观察的结果应形成文件；评审观察的结果，确定不合格项，清晰准确地形成文件并有证据支持；应与被审方对观察结果进行复审；所有观察结果都应得到最高管理者的认可。

审核报告包含以下内容：审核的目的和范围；审核计划的细节、审核组成员和受审核方代表名单、审核日期及具体受审部门；审核所依据的有关文件；不合格项的观察结果；审核组关于管理体系与相关标准、文件的符合程度的判定意见；管理体系达到规定质量目标的能力；审核报告的分发清单。

1.6.3 管理评审

管理评审是指“为了确保主题事项的适宜性、充分性、有效性和效率，以达到规定的目标所进行的活动”。ISO 8402：1994 给出的管理评审的定义是“由最高管理者就质量方针和目标，对管理体系的现状和适应性进行的正式评价”。实验室的管理评审是一种有计划安排的定期质量活动，由最高管理者在其规定的时间间隔内（预定的日程表）进行。管理评审的典型周期是 12 个月，以确保其持续适宜性、充分性和有效性。

1）适宜性是指管理体系适应内外环境变化的能力。管理体系是在特定的内、外部环境条件下建立的，而实验室的内、外部环境总是在不断变化的。例如，组织机构或人员变动、新工艺和新技术的引进、运行机制改变等内部环境的变化；市场、顾客、法律和法规标准的变化等外部环境的变化。管理体系应随着这些变化有所改进，不断满足各方面的要求。

2）充分性是指管理体系满足市场、顾客潜在的和未来的需求和期望的足够的能力；也可以指管理体系各过程的充分展开。实验室一方面应不断地借鉴以往的经验和教训，并考虑今后的发展来充分地展开思索确定的各过程，实现所设定的质量方针和目标；另一方面应不断预测市场和顾客潜在的和未来的需求和期望，及时调整实验室的方针和目标。

3）有效性是指管理体系的运行结果达到所设定质量目标的程度，同时也要考虑运行的结果与所利用资源之间的关系，确保管理体系的经济性。

据此，管理评审应在对现有管理体系评审的基础上，确定对变更的需要，例如，质量方针、质量目标的修订，某一过程或某项活动的改进。

管理评审的内容可包括考虑修改质量方针和目标的需求，以适应相关方需求和期望的变化，还可以包括确定采取措施的需求。

可考虑作为管理评审的输入有以下 11 个方面：

1）方针（政策）和程序的适用性；

2）管理和监督人员的报告；

3）近期内部审核的结果；

4）纠正措施和预防措施的实施情况；

5）由外部机构进行的评审；

6）实验室间的比对或能力验证的结果；

7）工作量、和工作类型的变化；

8）客户的反馈意见；

9）抱怨（申诉、投诉）；

10）改进的建议；

11）其他有关因素，如质量控制活动、资源以及员工培训。

为实施管理评审，应编制管理评审控制程序，制定管理评审计划。管理评审每年至少进行一次，并且按预定的日程表进行，必要时可适当增加评审次数。如遇到以下影响管理体系运行的情况，由最高管理者决定增加管理评审次数：

1）组织结构发生重大变化；

2）发生重大质量事故或客户有严重投诉；

3）市场需求有重大变化。

管理评审应是有组织的、综合的、对有关业绩的评价。管理评审应考虑对下面一些问题进行评价：

1）实验室的质量方针和目标是否正在被实现，为此，实验室应评价在过去一年所取得的业绩是否达到、完成或超过质量方针和目标的要求；

2）评审管理人员和监督人员一年来管理和监督的状况，是否达到了预期要求；

3）最近内审的结果表明实验室的管理体系运行是否受控，是否有效；

4）纠正措施和预防措施进行情况如何；

5）外部评审结论及整改要求应采取的措施；

6）分析实验室间比对和能力验证结果；

7）分析实验室工作量和工作类型是否有较大的变化，采用什么样的措施来更好地适应这种变化；

8）分析客户的反馈意见，进一步发现实验室存在的欠缺；

9）分析客户的抱怨，提出改进措施。

评审前的要做好以下准备工作：

1）质量负责人制定“管理评审实施计划”，具体明确本次管理评审讨论的重点题目。要求有关部门或负责人按“管理评审实施计划”上明示的要求提供管理评审所需准备的资料，经最高管理者批准后，在管理评审前一个月下达至各相关部门及负责人员，以便做好管理评审前的准备工作。

2）办公室收集并责成提供的资料有：

质量方针、质量目标实现情况报告、程序适用性检查报告；收集管理人员和监督人员一年来管理和监督情况的报告；内审结果的报告；纠正措施和预防措施执行情况的汇总



报告；外部机构评审结果报告；实验室间比对和参加能力验证结果分析报告；搜集工作量和工作类型变化的预测报告；客户反馈意见的汇总报告；客户投诉及其处理情况汇报；

3）其他部门收集并提供以下资料：

职教部门：提供员工培训教育情况分析报告；

技术管理层：提供资源充分性报告、质量控制活动报告。

管理评审的实施：

1）最高管理者主持管理评审会议；

2）实验室各部门负责人参加；

3）质量负责人汇报前一段质量体系运行和检测工作情况，各有关部门按评审内容分工要求做专项书面报告；

4）讨论、研究、核实、分析，最后由最高管理者对管理体系现状的适宜性与有效性、充分性做出结论和决议；

5）办公室负责管理评审记录。

管理评审的后续工作：

1）质量负责人根据管理评审记录编写管理评审报告，管理评审结果应输入到实验室的计划系统，并包括来年的目标和行动计划的制定；

2）管理评审报告经最高管理者批准后下发至各部门；

3）各有关部门负责人按评审决议进行质量改进，纳入纠正或预防措施控制程序工作；

4）办公室做好管理评审后改进措施的检查、督促和验证工作；

5）改进措施若涉及文件更改时，按“文件控制程序”进行；

6）管理评审报告和有关记录由办公室收集整理归档。

1.6.4 参加能力验证试验

能力验证是利用实验室间的比对试验来确定实验室的校准/检测能力。而所有与能力验证有关的活动称为能力验证活动，它包含了能力验证计划、实验室间比对计划和测量审核。参加能力验证计划可以为实验室提供一个评估和证明其出具数据可靠性的客观手段，也是通过实验室检测能力的外部措施来补充实验室的内部质量控制程序的一种有效方法，能力验证计划又是对实验室认可中由技术评审员进行现场评审技术的重要补充，同时能力验证更是维持认可机构间国际互认的基础之一。

为了进一步推动和提高我国实验室的技术能力和管理水平，促进实验室认可活动，CNAL专门制定了《能力验证规则》。规则规定申请认可的实验室在获得认可前，只要可能，应至少参加一次适当的能力验证活动；已获得认可的实验室，只要可能，其每一获得认可的主要领域每4年应至少参加一次适当的能力验证活动；参加了CNAL组织的或由其承认的机构组织的能力验证计划并且结果满意的实验室，自计划结果通知发布之日起的4年内，在CNAL的评审活动中，原则上不再安排对相关项目的测量审核和/或其他现场试验。

事实上，在管理体系的建立和运行过程中，必然会发现一些体系文件中规定的不合理或不完善之处，尤其是新建体系的实验室更为明显。有些在编写文件时考虑不周的问题，经过一段时间的试运行后，便会一一暴露出来，因此，管理体系试运行后的修改、完善就成为实验室建立管理体系过程中的一个必然阶段。总之，实验室管理体系的修改、运行、再修改、再运行，循环往复，不断完善是实验室管理的永恒主题。

2 检测实验室认可

2.1 国际实验室认可

1）实验室认可活动追溯　实验室认可最早源于1947年澳大利亚建立的第一个实验室认可机构即澳大利亚国家测试机构协会（NATA）。随后，1966年英国成立了英国校准服务局（BCS），向校准实验室提供认可服务。20世纪70年代后，新西兰、丹麦、美国、印度、瑞士、法国等先后建立了实验室认可组织。20世纪80年代后，国际实验室认可活动蓬勃发展。到目前为止，世界上已有认可机构80家左右。实验室认可的目的在于消除技术壁垒，促进国际贸易的发展。其发展趋势是用统一的标准对实验室能力进行评估和认可，使实验室的检测数据或报告在一定区域内或国际间得到相互承认，避免重复检测。

2）实验室认可合作组织　目前，世界上的实验室认可组织是国际实验室认可合作组织ILAC（International Laboratory Accreditation Co-operation），它开始于1977年的国际实验室认可会议ILAC（International Laboratory Accreditation Conference），每年召开一次，为世界各国实验室的管理、认可和发展提供一个论坛，1996年第14届会议上更名为现名。此外，比较有影响的还有欧洲实验室认可合作组织（EA，始于1987年）及亚太实验室认可合作组织（APLAC，始于1992年）等两个比较大的区域性实验室认可合作组织。通过双边或多边承认协议（MRA），促进了国际认可机构间的相互承认和国际实验室间结果的相互认可。

CNAL于2005年续签了ILAC相互承认协议，目前CNAL认可实验室所出具的结果可得到了国际上其他52个互认协议签署方的承认，这些协议签署方包括欧洲、亚太地区、南美洲和南非等区域的国家和组织。

3）实验室认可标准的发展　1978年ILAC制定了实验室基本要求的说明，提交国际标准化组织（ISO），同年ISO发布ISO导则25：1978《评估检测实验室技术能力导则》；1982年ISO对导则进行修订后，由国际电工委员会（IEC）和ISO联合发布了ISO/IEC导则25：1982《检测实验室能力通用要求》（第一个国际认可文件）；1990年又一次修订，反映了1987年ISO 9000族标准质量管理和质量保证体系的新发展，即ISO/IEC导则25：1990《校准和检测实验室能力的通用要求》；1994年对导则25进行第三次修订，以反映1994年ISO 9000族标准的新发展，经过几年的讨论、修订，于1999年以标准ISO/IEC 17025：1999《检测和校准实验室能力的通用要求》正式对外发布，为了反映了2000年ISO 9001标准质量管理和质量保证体系的新发展，2005年5月15日又发布了新版ISO/IEC 17025：2005。实质上ISO/IEC 17025是在ISO/IEC导则25：1990和EN 45001：1989（第一个欧洲认可文件）广泛的实施经验基础上由ISO合格评定委员会（ISO/CASCO）制定的，并代替了后两者，达成了国际上实验室认可标准的统一。

2.2 我国实验室认可

1）我国实验室认可活动追溯　我国实验室认可活动始于20世纪50年代，1955年周总理提出建立计量局；1957年国务院决定，政府部门要建立实验室——集科研、生产、教学、检验为一体的实验室——对推进实验室建设产生了重大影响；1982年，国家用10亿元建立国家质检中心，承担政府对产（商）品的质量监督管理职能；1985年，为规范这些质检机构和依照其他法律设立的专业检验机构的行为，提高检验工作质量，在颁布计量法的同时，规定了对检验机构的考核要求，制定了考核规范；1986年，实施了《产品质量监督检验测试中心管理试行管理办法》，为了有效地对检验机构的工作范围、工作能力、工作质量进行监控和界定，规范检验市场秩序，提出了对检验机构进行审查认可的要求；1990年，颁布了《国家产品质量监督检验中心审查认可细则》、《产品质量检验所验收细则》和《产品质量监督检验站



审查认可细则》。

2）实验室认可与国际接轨 我国在1994年由原国家技术监督局成立了原中国实验室国家认可委员会（CNACL），1996年由原国家进出口商品检验局成立了中国国家出入境检验检疫实验室认可委员会（CCIBLAC），该两组织均成为亚太实验室认可合作组织（APLAC）和国际实验室认可合作组织（ILAC）的正式成员，并签署了相互承认协议。2002年7月，由原CNACL和CCIBLAC两个机构合并成新的中国实验室国家认可委员会（CNAL）宣布成立，标志着我国统一的实验室和检查机构国家认可体制的正式建立，从此结束了过去我国多套认可体系并存、工作重复交叉、互不承认、资源浪费的局面，这也意味着我国的实验室和检查机构认可工作从此进入了一个新的发展阶段。

CNAL建立和运作了符合国际通行要求ISO/IEC 17011：2004《合格评定—认可机构通用要求》以及满足国内有关法律法规的认可体系，并按照国际标准ISO/IEC 17025《检测和校准实验室能力的基本要求》和ISO/IEC 17020《各类检查机构运作的基本要求》作为认可依据，开展对实验室和检查机构等相关的认可活动。

2.3 检测实验室认可

2.3.1 实验室认可的定义

按照ISO/IEC导则2的定义，认可是“权威机构对某一机构或个人有能力执行特定任务的正式承认”。引申到实验室认可，那就是：“权威机构对实验室有能力进行规定类型的检测或校准所给予的一种正式承认”。这与ISO 9001认证不同，所谓认证是：“第三方依据程序对产品、过程或服务符合规定的要求给予书面保证（合格证书）”。

保证是确信，书面保证是通过由第三方认证机构颁发的认证证书，使有关方面确信经认证的产品或质量体系满足规定的要求；而正式承认意味着经批准可从事某项活动。经过中国实验室国家认可委员会认可的实验室应是依据程序规定经批准从事某个领域的检测活动的机构，其结果将受到国家承认。

2.3.2 寻求CNAL认可

截止到2006年1月，CNAL共认可实验室2 431个，其中含校准实验室308个，认可港澳及国外实验室14个。认可检查机构57个，能力验证提供者6个，生物安全实验室2个，医学实验室5个，标准物质生产者1个。CNAL明确规定，实验室在提出认可申请时，其质量体系应经过正式有效运行超过6个月（手册换版后需运行3个月以上），且进行了完整的内审和管理评审，申请方的运作处于稳定运行状态，方可予以正式受理。此外实验室应具有明确的法律地位，具备承担法律责任的能力；符合认可委员会颁布的认可准则、遵守认可委员会认可规则、认可政策的有关规定，履行相关义务等亦是获准受理的必备条件。

2.4 检测实验室认可的益处

实验室认可是目前国际上通行的对检测和校准（计量）实验室的能力进行评价和正式承认的制度。实验室认可制度是各国对实验室数据以及公正鉴定的可信性的基本保障措施，直接关系到人民的生活质量和国家经济发展水平，尤其是在产品质量监督、环境保护、国际贸易、医疗卫生、司法鉴定、地质、气象、科研、国防等与国民经济和社会发展密切相关的领域和行业内，实验室的质量保障体系更是必不可少。获得认可也是实验室自我改进和参与检测市场竞争的需要。同时也是政府、司法部门履行行政管理、行政执法、司法公证职责的重要技术支持。随着《中华人民共和国行政许可法》颁布和实施，对直接关系公共安全、人身健康、生命财产安全的设备、设施、产品、物品的检验、检测、检疫，除法律法规规定由行政机关实施的外，应当逐步由符合法定条件的专业技术组织实施，并对所实施的检验、检测、检疫结论承担法律责任。2003年9月，《中华人民共和国认证认可条例》颁布实施后，正式将实验室认可事业纳入了法制轨道，为推进这一事业健康、有序发展提供了法律依据，也为社会各界广泛利用实验室认可结果打下了基础。

3 标准物质（标准样品）及其在材料检测中的作用

3.1 标准物质（标准样品）的基本概念

标准物质有时又称标准样品，是具有一种或多种足够均匀和很好地确定了的特性值，用以校准测量装置、评价测量方法或给材料赋值的材料或物质。它可以是纯的或混合的气体、流体或固体。ISO指南30：1992中还给出了有证标准物质的定义：附有证书的标准物质，其一种或多种特性值用建立了溯源性的程序确定，使之可溯源到准确复现的用于表示该特性值的计量单位，而且每个标准值都附有给定置信水平的不确定度。标准物质广泛用于测量的质量保证、产品的质量管理、测量方法的评价以及法规的制定与贯彻。近年来，标准物质在市场经济建设中正扮演着越来越重要的角色，面对突飞猛进的21世纪科技进步和我国加入WTO的新形势，与国际接轨已成大势所趋，世界经济全球化、高新测量技术的飞速发展，需要品种越来越多、品质越来越高的标准物质。

标准物质的开发可追溯到20世纪初期，原美国国家标准局（现改名为国家标准技术研究院，简称NIST）于1906年发布了第一批铸铁标准物质；1933年日本八幡制铁所发布了第一批钢铁标准物质；1952年由上海材料研究所（当时称重工业部综合工业试验所上海分所）发布的第一批钢丝绳、弹簧钢、生铁（两种）和低碳钢等五个牌号的标准物质，这是标准物质在我国诞生的标志。英国、法国、德国等国也是国际上钢铁标准样品有影响的国家。

标准物质的三大基本特性：均匀性、稳定性、可溯源性（准确性）构成了标准物质三个基本要素。与其他计量标准相比，具有如下的特点：

1）适用性广，任何一种标准物质均可用于校准或检定测量仪器、评价测量方法的准确度、用于测量过程的质量保证、分析检测实验室计量认证、计量仲裁等；也可以作为标准计量的量具，进行化学计量的量值传递；

2）特性量值的复现性，每一种标准物质都具有一定的化学成分或物理特性，保存和复现这些特性量值仅与物质的性质有关，与物质的数量和形状无关，这是标准物质与实物量具（如砝码、量块、标准电阻等）的区别所在；

3）自身的消耗性，标准物质不同于技术标准、是实物标准，大多数标准物质在进行比对和量值传递过程中要逐渐消耗；

4）标准物质品种多，物质的多种性和化学测量过程中的复杂性决定了标准物质品种多，仅冶金化学成分标准物质就达几千种，同一元素的组分就可跨越几个数量级；

5）比对性，标准物质大多采用绝对法或采用几个、十几个实验室共同比对的方法来确定其标准值。标准物质都是作为”比对参照物”发挥其标准的作用；

6）使用性强，标准物质有良好的均匀性和稳定性，使用者可在实际工作条件下应用，便于估计实际测量条件下的不确定度（或修正值）；

7）特定的管理要求，标准物质其种类不同，对储存、运输、保管和使用都有不同的特殊要求，才能保证标准物质



的标准作用和标准值的准确度，否则就会降低和失去标准物质的标准作用。大多数标准物质在使用过程中发生化学和物理变化，不能重复使用。所以，一般是批量制备，且易重复制备。

8）可溯源性，溯源性这个术语越来越多地用于描述测量可靠性，但是其确切意思并不总是清晰的。无疑，溯源性是指一条通往某较高准确度水平或权威的不间断的通道（带有指定不确定度）。从绝对意义上看，就是通往测量单位的基本体系（国际单位制，SI）或其导出单位。因此，在国际通用计量学基本术语（VIM）中溯源性被概括地定义为："通过不间断的比较链，一个测量结果能够与适当的标准器，通常是国家或国际标准器相联系的特性"。

3.2 标准物质（标准样品）的分级、分类和管理

3.2.1 标准物质（标准样品）的分级

从量值传递和经济的观点出发，常把标准物质（标准样品）分为两个级别，即国家级和行业级，有时又称一级和二级标准物质（标准样品）。

国家级标准物质由国家计量机构和国家计量主管部门授权的机构制备，采用绝对测量方法或其他准确、可靠的方法对其特性量值进行定值，定值的准确度达到国内最高水平并相当于国际水平。国家级标准物质主要用来标定比其低一级的标准物质或用来检定高准确度的计量仪器或用于评价和研究标准方法或在准确度要求高的场合下应用。

在我国，以国家标准物质的汉语拼音"Guo Jia Biao Zhun Wu Zhi"中"Guo""Biao""Wu"三个字的字头"GBW"作为国家级标准物质的代号；以国家实物标准的汉语拼音"Guo Jia Shi Wu Biao Zhun"中"Guo""Shi""Biao"三个字的字头"GSB"作为国家级标准样品的代号。

行业级标准物质由国家行业主管部门授权的机构制备，采用准确、可靠的方法或直接与国家级标准物质相比较的方法对其特性量值进行定值，定值的准确度能满足现场测量的需要。行业级标准物质一般作为工作标准直接使用，用于现场方法的研究和评价，实验室日常质量保证等。

3.2.2 标准物质（标准样品）的分类

美国国家标准和技术研究院（NIST）将其研制的标准物质按被定值的特性进行分类，分为化学成分标准物质、物理或物理化学特性标准物质，以及工程特性标准物质三类。1990年11月由中国、美国、法国、英国、德国、日本、前苏联等七国的实验室共同建立、运转国际标准物质信息库（COMAR 信息库）。至1999年9月这个信息库共收集了25个国家的10 766种标准物质的信息，该库将所收集的标准物质按八大应用领域分成70多类，各领域标准物质所占的比例为：

1）钢铁成分分析标准物质占14.05%。包括钢铁工业分析用的纯金属；低碳钢；低合金钢；高合金钢；原材料；副产品；铸铁；特种钢等。

2）有色金属成分分析用标准物质占26.18%。包括有色金属分析用的纯金属；碱、碱土金属；铝、镁、硅及其合金；铜、铅、锌、锡、铋及其合金；钛、钒及其合金，镍、钴、铬和高熔点金属；贵金属及其合金；稀土、钍、铀和超铀元素；原材料及副产品等。

3）无机成分分析标准物质占9.46%。

4）有机成分分析标准物质占6.01%。

5）物理和工程特性测量用标准物质占15.02%。

6）生物与临床分析用标准物质占2.49%。

7）生活质量分析检测用标准物质占11.29%。

8）工业检测用标准物质占15.49%。

我国按照"计量法"和"标准物质管理办法"规定，将标准物质作为计量器具实施法制管理。

我国标准物质分为13类，按其定值的特性进行分类，也按标准物质的应用部门或领域进行分类，或按其生产、使用和管理标准物质的实际情况进行分类。其13类分别是：钢铁、有色金属、建筑材料、核材料与放射性、高分子材料、化工产品、地质、环境、临床化学与医药、食品、能源、工程技术、物理学与物理化学。

3.2.3 标准物质（标准样品）的管理

在我国，按照《计量法》和《标准物质管理办法》的规定，将标准物质作为计量器具施行法制管理；而根据《国家实物标准暂行管理办法》，将标准样品作为与文字标准有关的以实物形态出现的国家实物标准管理。

标准物质管理程序见图1.3-1。

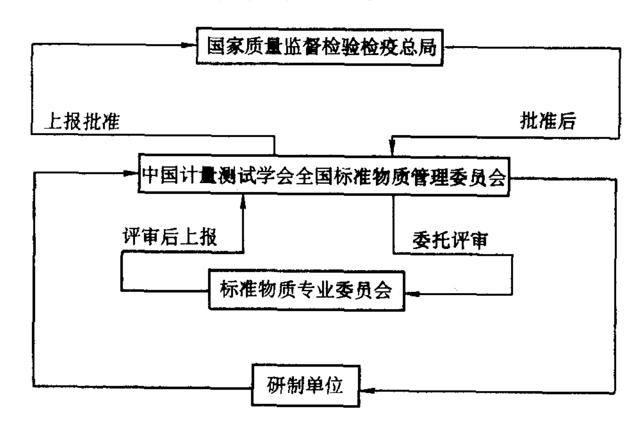


图 1.3-1　标准物质管理程序

标准样品管理程序见图1.3-2。

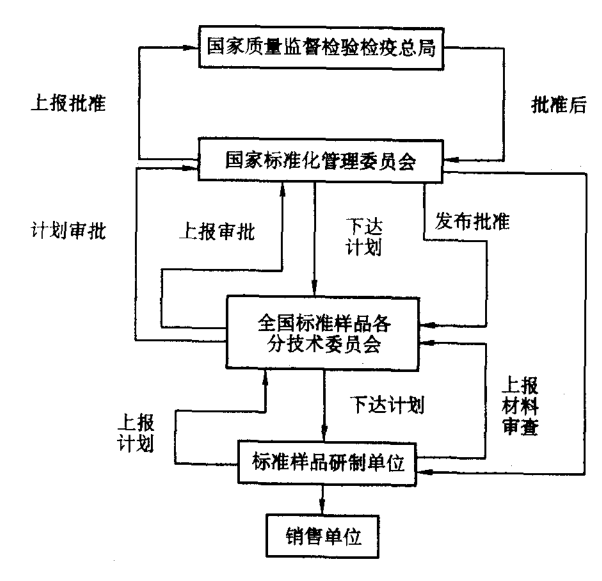


图 1.3-2　标准样品管理程序

3.3 标准物质（标准样品）的作用

目前我国的标准物质（标准样品）已有几千种，这些标准物质在国民经济各个领域的测量数据可比性与一致性方面起着重要的作用。

3.3.1 统一量值

标准物质具有在时间上保持量值，在空间上传递量值的功能，用于各种测量的质量控制与质量评价，保证不同时间与空间测量结果的一致性与可比性，统一不同测量手段，不同测量方法的测试结果，从而达到量值的统一，确保实验室间测量的可比性，这一作用在实验室认可和能力验证中都得

到充分体现。

3.3.2　评价测试方法

标准物质可以用来研究和评价制定的测量方法，在制定标准方法中或对某一测试方法检验是否可行性，需要用标准物质来研究和评价。标准物质作为已知物质通过进行比较，考核其制定的标准方法或测试方法的准确性和重复性。

1）标准物质用于估计方法的回收率　化学分析工作者常用在试样中加入被测组分的方法来研究方法的回收率。但由于加入的组分往往是一种简单的离子或化合物，因而测得的回收率有时不能反映样品的实际回收率。因为样品中的被测组分存在形态比较复杂，而且受其他组分的影响。如果采用与被测样品组成相似的标准物质，对它作分析方法的处理，从而估计样品的回收率。这是最简便可靠的方法。但由于标准物质品种的限制，往往很难找到与被测试样组成相近的标准物质，这就需要研制出更多品种的、均匀性、稳定性好、定值准确可靠的标准物质，以满足日益增长的各类分析的需要。

2）标准物质用于评价分析结果的准确度　分析测定过程相当复杂，影响因素也较多。对所有影响因素都进行研究，从而对分析结果的准确性进行估计是不太可能的。在实际工作中，常用标准物质来评价分析结果的准确度。具体方法是：选择浓度水平、准确度水平、化学组成与物理形态合适的标准物质，若测定方法处于正常的条件下，采用与分析实际样品相同的方法和程序测定标准物质，最好是将标准物质与样品作平行测定。如果标准物质的分析结果（$\bar{x} \pm t_{0.05} s/\sqrt{n}$）与证书上给出的保证值（$A \pm U$）一致，则表明分析测定过程不存在明显的系统误差，样品的分析结果是可靠的，可近似地将精密度作为分析结果的准确度。所谓保证值与测定值一致，是指$|A-\bar{x}| \leqslant [U^2+(t_{0.05}s/\sqrt{n})^2]^{1/2}$。

3.3.3　校准仪器

现代仪器分析都需要使用标准物质制作工作曲线校准仪器，在连续测量过程中，由于各种因素影响仪器的稳定性，产生数据漂移，要检查仪器是否产生漂移并加以校正，应采用一个标准物质作为控制标准，并通过其标准值加以校正。

凡是使用相对测量原理的仪器，如酸度计、色谱仪、光度计等，在制造仪器时需要进行刻度（或标称度），通常用标准物质的特性值来决定仪表的显示与特性值之间的关系。在仪器出厂时，生产者应提供或指明某种标准物质，供使用者校准仪器用。如实验室使用的酸度计，每次使用时都需用和被测液相近的 pH 标准溶液进行仪器校准。仪器在长期使用过程中或在修理后，需要用标准物质来校准或检定它。用标准物质校准仪器，通常采用以下方法：

1）只用一个浓度的标准物质校准　用 $A \pm U$ 表示该标准物质的保证值；用$\bar{x} \pm t_{0.05}s/\sqrt{n}$表达被校准仪器测定该标准物质的结果。应首先核实仪器对标准物质作 n 次测定得到的 $t_{0.05}s/\sqrt{n}$是否与该仪器的精密度等级相当。否则需查明原因，调整仪器工作状态，使仪器的精密度达到应有水平。当$|A-\bar{x}| \leqslant [U^2+(t_{0.05}s/\sqrt{n})^2]^{1/2}$时，表明仪器是准确可靠的；而当$|A-\bar{x}| > [U^2+(t_{0.05}s/\sqrt{n})^2]^{1/2}$时，表明仪器测得的值有系统误差，此时（$A-\bar{x}$）即为修正值，$[U^2+(t_{0.05}s/\sqrt{n})^2]^{1/2}$为修正值的不确定度。

2）用两个浓度分别靠近仪器测量上限与下限的标准物质校准仪器　标准物质的标准值以 A 表示，测得值以 x 表示（最好用 n 次测定的平均值）。将测得值对标准值作图，可得一直线，直线可能有如下图 1.3-3 中的四种情况：

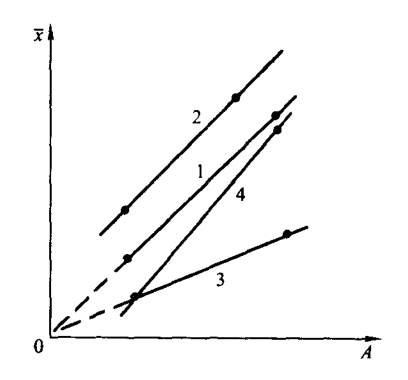


图 1.3-3　两点法校准仪器示意图

如果属于直线 1 的情况，说明仪器不存在系统误差；属于直线 2 的情况时，仪器存在固定的系统误差，可用（$A-\bar{x}$）修正仪器观测值，或者找出系统误差源加以消除；直线 3 表明仪器没用固定的系统误差，但有相关性误差，用浓度接近测量上限的那个标准物质的标准值与观测值计算校正系数 f，即 $f=\bar{x}/A$，用校正系数除仪器观测值得到校正后的数值；直线 4 表示仪器既存在固定的系统误差、又存在相关性系统误差，应该用（$A-\bar{x}$）修正固定的系统误差，用$\bar{x}/A$ 修正相关性系统误差。

3.3.4　作为测定工作标准

仪器分析大多是通过工作曲线来建立物理量与被测样品特性量值之间的线性关系。工作标准可以用纯试剂配制标准系列，但在许多场合用标准物质较为方便。鉴于标准物质和待测物质有相似的主体成份或特性，所以在同一条件下，采用精度高的测量方法，同时测定标准物质和待测物质，可以减少甚至互相抵消由于主体成份的差异而带来的系统误差，通过比较可以准确地确定待测物质的成份或特性量值。特别是以固体试样直接测定的方法，如火花光谱法、X 荧光光谱法，可以消除基体影响，提高准确度。因此出现了光谱系列标准物质，这类标准物质是近年来冶金和有色金属标准物质发展的热点，由于各种分析仪器的不断涌现，推动了标准物质的发展。标准物质的不断丰富又加快了分析仪器的普及和应用。如光电直读光谱具有快速、准确、操作简便的特性，近年来得到了生产品种相对单一的企业的青睐。该仪器只要配备与企业生产的产品基体基本一致的标准物质，即可进行炉前分析，又可进行日常检验，准确、快捷。

在 ICP-AES、ICP-MS 分析中，选择与待测试样基体基本一致的标准物质制作工作曲线，由于各标准物质定值结果准确度很高，同时有效地消除了基体干扰，分析结果的准确度和仪器使用率都可望得到提高。

3.3.5　用于测量体系的质量保证

在完成一项检验任务时，不同岗位相互协调配合而进行的所有检验工作，组成一个测量系统。这个系统可以在一个企业内，也可能存在于不同单位的各实验室间。测量系统的质量保证，就是要保证系统的测量结果准确一致。这是很复杂的工作。标准物质可以在以下几方面发挥作用：

1）用以考核、评价分析者和实验室工作质量，也可以用标准物质做质量控制图。对测试人员水平及能力的考核作用选用适应的标准物质作测量时的"监控样品"，对检测人员的检测能力及操作水平进行考核、监督、检查。通过考核，严把测试质量关，提高测试人员的测试水平。

2）用以评价分析方法、校准仪器。

3）检查和消除各实验室间的系统误差。

4）控制生产过程中的产品质量，如使用标准物质进行在线分析或炉前分析。质量检验是质量体系中的一个重要因素，只有通过检验才能确定产品的质量状态。在一个实验内



用标准物质做质量控制图，长期监视测量过程是否能控制质量，标准物质可作为生产中间过程或成品后的质量控制标准，防止不合格品转入下一过程或进入市场。

在ISO/IEC 17025中明确规定了标准物质在实验室认可工作中的作用，被认可的实验室是否使用标准物质校准仪器、验证测试方法与检测结果的准确度，保持检测结果的计量溯源性都作为衡量与评价该实验室检测能力的重要依据和标准。

3.3.6 在商业贸易中的应用

商品交易和贸易往来需要建立在对商品的公正评价的基础上，俗称"按质论价"，这意味着对商品质量的确认，而检验是确定商品质量的依据。尤其在我国加入WTO后，多边贸易更加频繁，为确保在贸易中提供合格的商品，经常会对成品物质或原材料进行检验，这已成为国际贸易中的惯例，但在对商品的质量检验或分析仪器质量评定等工作中，难免发生争执，当供方与需方发生争执时，在这种情况下，需要一个客观标准为仲裁依据，标准物质就是最好的仲裁依据、仲裁纠纷的标准来维护公平交易。

3.3.7 建立溯源性

标准物质具有可溯源性，有良好的均匀性和稳定性，能保证量值在不同空间和时间传递，因此通过使用标准物质，使各种实际测量结果获得可溯源性。

3.4 标准物质（标准样品）选用原则

标准物质作为已准确地确定了一个或多个特性量值的物质，其在检测工作中的重要性和必要性是不言而喻的。很多行业和部门都在一些具体工作中规定必须使用标准物质以监控检测结果的可靠性。标准物质的使用者要根据使用的目的、方法，选择适用的标准物质。如拟定用标准物质来验证分析结果的可靠性，则应根据所用方法、被测样品的物料以及分析结果的预期目标来决定选择哪种和哪个准确度等级的标准物质。标准物质研制费时，成本高，要求严。为了更科学、经济、有效地使用标准物质，选用标准物质时应遵循以下原则。

3.4.1 考虑标准值的量值范围和准确度水平

根据要进行的测量程序选择相应种类的，其特性量值与预期应用测试量值水平相适应的标准物质，使用者不应选用不确定度超过测量程序所允许水平的标准物质。标准物质特性量值的量度范围和准确度水平应满足使用要求，并符合经济合理的原则。虽然标准物质特性量值的准确度越高越好，但过分追求准确度，意味着时间、经济上的浪费。在一般工作场所可以选用行业级标准物质。对实验室认可、方法验证、产品评价及仲裁等可以选用高水平的国家级标准物质。计量工作者常用1/3的原则选用测量标准，即所选用的测量标准的不确定度不应大于实际测量的1/3。这个原则对选用标准物质有参考价值。但需要注意，标准物质的不确定度的表达方式不同，它的意义与数值也不同。

标准物质在常规测量中被作为"参照标准"，其特性值的水平（成份含量）直接影响测量的准确性，在分析测试中，分析方法的精密度是被测样品含量的函数，所以选择含量水平合适的标准物质，若用标准物质评价分析方法，应选择含量水平接近方法定量上限与下限的两个标准物质，当标准物质作控制标准用时，应选择与被测样品含量相近的标准物质。

3.4.2 对标准物质基体组成的选择

标准物质的基体组成与被测样品的组成越接近越好。这样可以消除方法基体效应引入的系统误差。对痕量与超痕量分析，基体效应往往是主要的系统误差来源之一。然而，研制与各种被测样品基体完全相同的标准物质，实际上是难以实现的。虽然标准物质的品种数以千计，但也难以满足基体完全匹配的需要。当选择不到类似样品基体的标准物质时，可选择与被测特性值尽可能接近的其他基体的标准物质。如测定矿物中的痕量元素，可选用以玻璃为基体的痕量元素标准物质。按照标准物质的基体组成与被测样品接近的程度，可把标准物质分成四类：

1）基体标准物质　它的基体与被测样品的基体相同，大部分标准物质属于此类。

2）模拟标准物质　它的基体与被测样品相近，水中痕量元素标准物质属于此类。

3）合成标准物质　此类标准物质不能直接使用，用前应按一定程序将它合成所需要的标准。

4）代用标准物质　当无法选到类似样品基体的标准物质时，可选用与被测元素或化合物含量相当的其它基体的标准物质。

3.4.3 标准物质的形态、形状与表面状态

根据测量方法的进样方式选择固态、液态或气态标准物质。固态标准物质还有不同形状。若用于化学分析，应选用粒状（或碎屑）标准物质；用于光电直读光谱和X射线荧光光谱分析，则应选择块状标准物质。而块状物质的表面状态，对于X射线荧光光谱分析也有很大影响，所用块状标准物质的表面状态也要与待测样品近似。

3.4.4 数量及价格

所选择的标准物质除考虑以上因素外，还应考虑到标准物质供应状况、价格，标准物质的数量应满足整个实验计划使用，必要时应保留一些储备。有些标准物质价格也很昂贵，尤其是进口标准物质，随着我国标准物质的发展，有很多国内标准物质的水平也达到国外同类标准物质先进水平，并非国外就一定比国内水平高。

3.4.5 标准物质的均匀性和稳定性

对均匀性主要考虑标准物质证书中规定的最小取样量是否符合使用要求。因为实际取样量小于规定最小取样量时，会引入不均匀误差。

对于稳定性主要考虑标准物质的有效期能否满足要求。所选用的标准物质在整个实验过程中应具有稳定的特性，确保测量过程的实现，测量结果的准确。用标准物质作测量过程的长期质量控制时，更要注意这一点。凡已超过有效期的标准物质切不可随意使用。

4 检测技术的标准化

4.1 标准及标准化的含义

4.1.1 标准的概念

为在一定的范围内获得最佳秩序，对活动或其结果规定共同的和重复使用的规则、导则或特性的文件，称为标准。该文件经协商一致制定并经一个公认机构的批准。标准应以科学、技术和经验的综合成果为基础，以获得最佳秩序、促进最佳社会效益为目的。这里所说的最佳效益，就是要发挥出标准的最佳系统效应，产生理想的效果；这里所说的最佳秩序，则是指通过实施标准使标准化对象的有序化程度提高，发挥出最好的功能。制定标准应遵循的原则是：①要从全局利益出发，认真贯彻国家技术经济政策；②充分满足使用要求；③有利于促进科学技术发展。

4.1.2 标准化的概念

为在一定的范围内获得最佳秩序，对实际的或潜在的问

题制定共同的和重复使用的规则的活动，称为标准化。它包括制定、发布及实施标准的过程。标准化的重要意义是改进产品、过程和服务的适用性，防止贸易壁垒，促进技术合作。“通过制定、发布和实施标准，达到统一”是标准化的实质。 “获得最佳秩序和社会效益”则是标准化的目的。

在国民经济的各个领域中，凡具有多次重复使用和需要制定标准的具体产品，以及各种定额、规划、要求、方法、概念等，都可称为标准化对象。标准化对象一般可分为两大类：一类是标准化的具体对象，即需要制定标准的具体事物；另一类是标准化总体对象，即各种具体对象的总和所构成的整体，通过它可以研究各种具体对象的共同属性、本质和普遍规律。

标准化的主要作用表现在以下 10 个方面：

1）标准化为科学管理奠定了基础。所谓科学管理，就是依据生产技术的发展规律和客观经济规律对企业进行管理，而各种科学管理制度的形式，都以标准化为基础；

2）促进经济全面发展，提高经济效益。标准化应用于科学研究，可以避免在研究上的重复劳动；应用于产品设计，可以缩短设计周期；应用于生产，可使生产在科学的和有秩序的基础上进行；应用于管理，可促进统一、协调、高效率等；

3）标准化是科研、生产、使用三者之间的桥梁。一项科研成果，一旦纳入相应标准，就能迅速得到推广和应用。因此，标准化可使新技术和新科研成果得到推广应用，从而促进技术进步；

4）随着科学技术的发展，生产的社会化程度越来越高，生产规模越来越大，技术要求越来越复杂，分工越来越细，生产协作越来越广泛，这就必须通过制定和使用标准，来保证各生产部门的活动，在技术上保持高度的统一和协调，以使生产正常进行；所以说标准化为组织现代化生产创造了前提条件；

5）促进对自然资源的合理利用，保持生态平衡，维护人类社会当前和长远的利益；

6）合理发展产品品种，提高企业应变能力，以更好的满足社会需求；

7）保证产品质量，维护消费者利益；

8）在社会生产组成部分之间进行协调，确立共同遵循的准则，建立稳定的秩序；

9）在消除贸易障碍，促进国际技术交流和贸易发展，提高产品在国际市场上的竞争能力方面具有重大作用；

10）保障身体健康和生命安全，大量的环保标准、卫生标准和安全标准制定发布后，用法律形式强制执行，对保障人民的身体健康和生命财产安全具有重大作用。

4.2 材料检测标准的实施

4.2.1 标准实施的要求

各类不同的检测标准各有特点，贯彻实施的方法和侧重点也不完全相同，实施要求亦不同。

1）强制性标准的实施要求 《中华人民共和国标准法》第十四条规定：强制性标准，必须执行。不符合强制性标准的产品，禁止生产、销售和进口。

强制性标准是保证人体健康、安全，国家安全、动植物体安全与健康的重要保障措施，也是环境保护与持续发展以及涉及公平贸易，防止欺诈行为，维护社会与市场秩序的重要标准，是标准实施的重点。在标准制定过程中，其他各类标准的规定不得与强制性标准相抵触。在标准的贯彻执行过程中，国家在创造执行强制性标准条件的同时，应采取强有力的措施依法强制实施，凡是违反强制性标准规定的各种行为和活动，都将受到法律的惩罚。这是有关法律及法规赋予强制性标准的法律效力。贯彻实施强制性标准，必须强调其法制性和严格性。

2）推荐性标准的实施要求 《中华人民共和国标准法》第十四条规定：推荐性标准，国家鼓励企业自愿采用。

国家采取产品质量认证、合格评定、产品免检、原产地保护、技改措施优先等各种优惠政策和鼓励措施推动企业积极采用推荐性标准。随着社会主义市场经济的成熟和 WTO 市场规则的推进，市场调节将引导企业自愿采用推荐性标准。但是，一项推荐性标准一经被国家法律法规文件所引用，则在规定的范围内该项标准便应被强制执行。

4.2.2 材料检测标准的实施

材料检测标准的实施是准确实施企业各项技术标准的保证，也是质量管理的重要手段。我们应严格加以实施，为稳定和提高产品质量服务。

1）准确地实施试验方法标准 试验方法标准是判断质量是否符合标准的操作方法标准。只有准确地实施，才能正确评定质量水平。首先，要组织检测人员认真学习，掌握试验方法的试验原理、试样的采取与制备方法、试剂或标准物质的使用、有关试验仪器及试验条件程序，懂得试验结果的计算和评价；其次，可组织检测人员到有关检测机构实习培训，是检测人员确实从理论和实践上掌握方法标准；第三，对于试验方法所需的检测仪器、试剂，应按方法标准规定的质量和精度要求配备，不得降低要求，仪器应经过计量检定或校准，不得超期使用。

2）严格的执行检验规则 为了进一步明确生产过程和成品质量的检测规定，我们应根据产品标准中的检验规则要求，制定企业标准。对取样地点、取样方法、试验方法、抽查频率作出详细规定。这些规定应在检测过程中严格实施。要严格按标准规定的取样地点、取样方法进行取样，并在检验单上详细注明，不得随意改变。严格按抽查频率或周期进行检测，确保产品质量的正确判定。严格按标准规定的检测项目进行检测，使项目受检率达 100%，保证实物质量全面达标。对于机电企业还要注意按标准要求进行型式试验，这也是实施检验规则的重要内容。

3）注重生产全过程检测方法标准的实施 原材料的进厂质量检测是确保进厂原材料质量，防止伪劣原材料进人的关键，必须严格按企业原材料标准规定的检验项目进行检测，并通知相关部门。供应部门对检验合格的原材料才能接收，不合格的原材料应按合同规定及时处理或退货，确保不合格的原材料不投人生产。

工艺质量检测方法标准实施是保证工艺质量的关键，凡是工艺标准或半成品标准规定的检测项目都必须认真实施，做到不合格原材料不投产、不合格半成品不流入下道工序。尤其要注意关键工序的质量检测。在工艺检测过程中，还应注意检测报告的报送，及时反馈到操作岗位，以便及时调整工艺，保证质量。

还需特别注意的是，在材料性能测试过程中关于测试规程（包括试验机、试验方法、环境条件等）的规格化与标准化，这对于获得精确一致的测试结果、合理鉴定材料的质量、加强国内外各单位之间的技术协作和经验交流、更好地促进材料性能测试技术的发展，都是非常必要和需要大力推行的。力学性能测试规程的标准化，应该随着新材料的发展以及随之不断发展的测试新技术和方法的改进而经常不断地予以修订和进一步完善化，并及时制定出新的力学性能测试



方法标准。同时，为了制定和完善的材料力学性能试验方法标准，目前应结合国内力学性能测试条件和水平，积极引用国际标准化工作的先进经验和科技成果，应积极开展与标准的制定和修订密切相关的科研工作。国际标准化组织（ISO）所制定的力学性能测试方法标准，既吸取了当前世界各国在力学性能测试技术方面的科研新成果和先进标准的特点，也考虑到当前的一般科技水平。目前世界各国一般都制定了本国的力学性能试验方法标准，其内容大致类似，但并不完全一致，通过长期的实践和标准化工作，这些标准大多均有接近一致的趋势。最近二十多年来，国内一些单位相互协作开展了力学性能测试方法领域的标准化科研工作，并吸取了ISO及世界各国先进标准的特点，制、修订了力学性能试验方法国家标准约50个，基本上已形成了我国在这一领域的标准化体系。

编写：鄢国强（上海材料研究所）



参考文献

1 邓勃．分析测试数据的统计处理方法．北京：清华大学出版社，1995
2 郑用熙．分析化学中的数理统计方法．北京：科学出版社，1986
3 李慎安．测量不确定度表达百问．北京：中国计量出版社，2001
4 刘智敏，刘风．现代不确定度方法与应用．北京：中国计量出版社，1997
5 吴性良，朱万森，马林．分析化学原理．北京：化学工业出版社，2004
6 曾汉民主编．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993
7 曹用涛主编．机械工程材料测试手册．沈阳：辽宁科学技术出版社，2001
8 左演声，陈文哲，梁伟主编．材料现代分析方法．北京：北京工业大学出版社，2000
9 马如璋，徐祖雄．材料物理现代研究方法．北京：冶金工业出版社，1997
10 吴刚主编．材料结构表征及应用．北京：化学工业出版社，2002
11 陈文哲．材料现代分析方法与新材料技术的发展．理化检验－物理分册，2002，38（11）：466～472
12 戻向君主编．实验室认可准备与审核工作指南．北京：中国标准出版社，2003
13 鄢国强主编．材料质量检测与分析技术．北京：中国计量出版社，2005



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 26 卷 材料表征与检测技术

第 2 篇

化学成分分析方法

主 编 方禹之 邱德仁 吴性良

编 写 邱德仁 马 林 吴性良 朱万森
卓尚军 孙尧俊 黄 曜 郑志坚

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 概 述

1 材料分析的目的、要求及方法

材料有广泛的品种和广泛的用途。这里所述材料是狭义地主要指机械材料及相关材料。材料化学成分分析的目的至少包括以下一些方面。

1）确定材料产品是否符合所规定的规格、品牌、等级。各种材料的性能与其组分有关，因而制订各种组分的规格、品牌与等级，以满足使用的需要。通过化学分析确定是否符合规定，或确定品牌与等级。例如不锈钢按铬镍含量不同分为多种品牌，通过分析确定所属品牌与等级。钢铁冶金生产中炉前分析确定成分是否合格可以出炉。另一方面，金属、合金等材料中某些严重影响使用性能的有害杂质需要分析是否在限定值以下确定是否合格。

2）监控原料、辅料的质量符合生产投放的标准或规格。

3）监控生产工艺正常运行。如催化剂的效能是否正常或因中毒降低；电镀过程中电镀液成分的变化等。

4）企业生产的三废排放的分析，确保生产合法顺利运行。

5）生产环境的工艺卫生分析，确保生产工人的健康。国家制订生产车间环境有害物质蒸气、气溶胶及有害粉尘的限值标准。工艺卫生分析是防止职业病，确保安全生产的必要措施。

6）开发新产品、新工艺，剖析新材料，消化引进的新工艺过程中，需要化学分析的密切配合。没有化学分析的配合或配合不成功，就不能完成剖析、消化的工作，只能永远受制于人，难以自主。

7）与生产配套的相关项目的分析，如冶金工业中使用的循环冷却水的水质分析。

各种分析目的需要不同的分析方法，分析方法的发展又促进了材料科学的发展。20世纪50年代前，以精密分析天平和滴定管为主要仪器的重量分析和滴定分析解决了主成分和高含量组分的定量测定。分光光度分析、发射光谱分析和极谱分析的发展使材料分析出现了微量组分分析和快速分析的新局面。原子吸收光谱分析、ICP光谱分析、质谱分析、X射线荧光光谱分析及其他仪器分析法推进了高纯材料的痕量组分测定、微损或无损分析。红外光谱法和各类色谱分析法的发展使材料的有机组分测定有了有力的手段。热分析使材料中热不稳定组分的测定成为可能，流动注射分析使化学分析可在非平衡状态下实现。辉光放电光谱/质谱解决了材料表面到内部的逐层分析的问题。现在，各种分析方法及其联用，以及多种方法的组合，已经能成功满足常量、微量、痕量组分的测定，疵斑、微损、无损分析，多元素同时或顺序测定，分布分析，化学形态分析，快速分析等多种分析目的的需要。

2 分析检测的准备

分析检测的准备工作不应仅仅理解为配什么试剂、洗净什么器皿备用之类具体工作——这些工作当然是必须做的，且随分析测试方法的不同而不同——而应当从分析测试实验室的管理制度和分析测试的能力两方面进行准备。一个通过管理制度认证和分析检测能力认可的实验室，各人员的职责分明，具体准备工作必定会落实到位，分析工作能够正常顺利进行，因此是准备工作的根本。

分析实验室的管理制度和分析检测的技术能力都必须全面达到《GB/T 15481—2000/ISO/IEC17025—1999 检测和校准实验室能力的通用要求》文件规定的要求并通过认可机构的认可。

在分析检测的技术能力方面，文件指出影响分析结果正确性和可靠性的因素有：人员、仪器设备、环境条件、分析方法、分析测量的溯源性、采样和被测试样的处置。因此准备工作要考虑所有这些因素。另一方面，这些因素对分析结果的影响在各种分析工作中是各不相同的，因而对各具体的分析任务，具体的准备工作会有所侧重。

技术人员是实验室最宝贵的资源。GB/T 15481/ISO 17025文件规定，分析技术人员必须经过教育培训和对技能的资格确认，持有个人资格证书，持证上岗。管理人员、分析人员、支持人员（辅助人员）都应规定相应的职责并经过授权。

分析工作所用的仪器设备和器皿都应合乎分析工作的要求。仪器设备须经校验合格（绿色标志）并在有效期内使用，由经授权的人员操作。对分析结果有重要影响的关键参数要制订校准方案。在实际使用时需经操作人员自检确认正常。自检应有记录。

环境条件包括电源、实验室温度、相对湿度、清洁程度以及供气（氩气、乙炔、压缩空气等）是否正常。供电电压不正常时某些仪器的运行可能不正常。空气湿度大时，称量操作可能不能稳定进行。当环境条件危及分析结果时，需停止分析工作。

分析方法通常采用现行的国际标准、国家标准、地区标准、行业标准或经过确认的企业标准。这些方法的成熟性得到公认。当没有相应的标准方法可用时，可采用经确认过的非标准方法包括实验室开发的方法。

分析工作所有的测量值要可以溯源到国际单位制（SI制）。为此分析实验室要备有标准溶液、标准物质（或称为有证标准物质），以便用于制作校准曲线（calibration curve）（俗称工作曲线，working curve）。注意使用法定计量单位及术语，不使用已废弃的不规范单位及术语。

分析工作若包括采样步骤，则应按照标准方法规定的手续进行以确保试样的代表性。采得的试样要按规定作必要的处置和贮存，如测定重金属的环境水样要酸化，测定溶解氧的水样要在现场加锰盐和碱性碘化钾固定，有的试样要冷冻保存等。

分析实验室根据自身的业务范围，按照《检测和校准实验室能力的通用要求》文件实现了认证认可，那么所有的准备工作都会有条不紊地就绪到位，确保分析工作的顺利进行。

3 分析方法的选择

3.1 选择分析方法的考虑因素

选择一个适合于分析任务的分析方法，需要考虑的因素有以下一些方面：

1）基体组分及其性质。如多数分析方法需先将试样制备成溶液，则须考虑试样是否易于溶解，溶于什么酸（氧化性酸、非氧化性酸、兼有络合作用的酸等），或者溶于碱；是否需用熔融法制样，用酸性熔剂还是碱性熔剂，是否需要氧化剂参与熔融等。

2）被测组分及其性质。如制样时被测组分是否易于挥

发损失，是否易于受试剂及容器沾污，采用分离及富集的方法是否会因共沉淀、吸附、溶解不完全而引起损失。化学形态的改变是否影响分析要求等。

3）被测组分的含量水平及对测定准确度的要求。常量组分测定通常要求4位有效数字，微量、痕迹量组分的测定通常要求2位有效数字。采用的方法应当与此相适应。譬如分光光度计法、原子吸收光谱法的信号测量值为3位有效数字，不适应要求4位有效数字的主成分测定。

4）对测定精密度的要求。精密度表示多次重复测量的结果之间的符合程度或离散程度，它体现分析方法和操作人员技能两方面的影响。精密度良好的测定可因存在系统误差而偏离真值，但精密度不良必定不能确保准确度。

5）对分析速度的要求。炉前分析例如钢铁生产的炉前分析要求力争用最短的时间获得分析结果以提高生产效率。进口货物的验关分析也要求"立等可取"。

分析时间包括制样和测定所需的总时间。多元素同时测定能提高分析速度，多元素顺序测定次之。现有的ICP光谱分析通常通过一次制样手续同时测定几十种元素，而单通道扫描光谱仪也可在相同的激发条件下作多元素顺序测定，需化较多的时间。相比起来，火焰原子吸收光谱分析虽然制样有一定通用性，但各元素测定有不同的燃助比、不同的观测高度，不同的光谱带宽，这种单元素测定技术难以采用折衷条件，分析速度比ICP光谱分析顺序测定更慢。光度分析通常需要各自制样，单元素测定，分析速度比原子吸收光谱分析更慢。分析人员的技术熟练程度是提高分析速度的重要保证。

6）可耗用试样的量。贵重试样、超纯材料的高倍富集物的量通常很有限。文物、疵斑和取决于获得性的法化学试样的量都极有限。常选用激光探针、辉光光谱/质谱分析等微损分析方法。

7）可使用的仪器设备条件。不得已时需求助仪器设备条件较好的实验室。

8）方法的干扰和选择性。采取分离步骤常常是解决问题的途径。

9）是否具有可以用于制备建立校准曲线的标样。对于溶液分析方法，建立校准曲线的标准溶液的来源通常不成问题，但要注意价态或化学形态的一致。对于固体直接分析的方法，如火花源激发的金属合金试样的发射光谱分析，需具有基体和组成匹配、金相结构匹配的标样。在疵斑分析、逐层分析等被测组分分布不均匀的工作中，可用于校准的标准物质通常难以解决。

10）分析的成本。大宗试样的分析成本显然与单个试样分析不同。当采用与客户商定的非标准方法而方法成熟性存疑的情况下，还要考虑重做引起的成本增高。

3.2　标准分析方法的选用

选择和采用适当的分析方法是材料分析质量管理体系中的一个重要环节。对于一个正常运行的企业的常规产品分析，或者一个分析检测机构的常规分析项目，通常有分析方法标准可以遵循，或者制订为实施细则执行。

方法标准分为国际标准、国家标准、行业标准、部标准、协会标准、企业标准等各种等级。中华人民共和国国家标准以GB为标志，它是国标两字拼音Guo Biao字首的缩写。国际标准由国际组织制订颁布，如ISO标准（International Organization of Standardization国际标准化组织），WHO标准（World Health Organization，世界卫生组织），OIML标准（International Organization of Legal Metrology，国际法制计量组织），等。外国国家标准，协会标准，企业标准不可称为国际标准。但美国材料试验学会标准（American Society for Testing and Materials，ASTM），美国环境保护署标准（Environmental Protection Agency，EPA）因具有国际上的权威性，常被视为国际标准。

标准分析方法通常比较成熟，分析结果便于比对。

引用的标准要注意文件的最新有效版本。

执行标准时要注意标准的适用范围。例如浊度法测定微量氯化物、硫酸盐的国际标准，国家标准《通用方法》都只适用无色试样溶液，对于有色试样溶液不能适用。

有的标准并列出几种方法供选用，其中有的方法使用较简单的仪器，但步骤较多，适合小型实验室采用。另一些方法工作效率较高，但仪器设备比较昂贵，适合于大型分析实验室采用。

通常，进口材料的分析按我国国家标准执行，出口物品须按到达国的要求与标准执行。有些场合下，按双方商定的分析方法或按合同执行。

当没有标准方法可用时，分析实验室可与客户协商采用以下办法：

1）由客户提供分析方法，若分析实验室认为不合适，应告知客户；

2）由著名学术组织，学术著作，专业期刊发表论文提供的方法；

3）由仪器制造厂提供的方法；

4）实验室自行开发的方法；

所有这些非标准方法或者经扩充、修改过的标准方法，都必须形成文件，并经过方法确认的程序。可通过用标准方法或标准物质校准，用其他分析方法比较结果，实验室之间比对，系统评审（assessment）影响分析结果的因素，由方法原理的科学理解和实际经验对结果不确定度的评审等方法进行确认（validation）。

编写：邱德仁（复旦大学）



第2章　试样的分解及前处理

1　试样的分解

材料的化学分析方法大多数是所谓“湿法分析”，即要求分析对象为溶液状态。因此，试样一般需要先经分解处理，将待测组分转化为可溶性的形态，制备成待测试液。

分解过程要保证待测组分定量进入溶液，防止引起损失和引进干扰。例如试样加酸时，CO_2、SO_2、H_2S 等会逸出；加碱时，NH_3 要损失；加 HF 时，SiF_4 和 BF_3 要挥发；加还原剂时，As、P、Sb 可能形成挥发性的 AsH_3、PH_3、SbH_3；加氧化剂时，卤化物可氧化成 Cl_2、Br_2、I_2 而逸出；在热的 HCl 溶液中，$AsCl_3$、$SbCl_3$、$SnCl_4$、$GeCl_4$、$HgCl_2$ 等要挥发；在 100℃以上时，所有含汞化合物几乎都可能挥发而引起损失等。

同时，分解过程中应避免采用对测定有干扰的试剂，例如测定 Br^- 时一般不采用 HCl 或含 Cl^- 的试剂等。另外，最好能够考虑到待测组分与共存干扰组分之间的分离可能。

分解试样常用的方法有溶解法、熔融法和半熔融法等，需根据分析项目要求来选择合适的分解方法，并结合随后采用的测定方法统筹考虑。选用分解试剂的原则一般是酸性物质采用碱性试剂，碱性物质采用酸性试剂；还原性物质采用氧化性试剂，氧化性物质采用还原性试剂。

1.1　溶解法

有些试样能够直接用水溶解，相当多的有机试样可以根据“相似相溶”原理选择合适的有机溶剂溶解，更有不少试样能够溶解于酸溶剂或碱溶剂。溶解法操作简单、快速。因此，分解试样时，首先考虑采用此法。

为加快溶解过程，常常采用高温和搅拌等条件。在用于测定痕量金属组分为目的的有机试样分解时，还常配备回流冷凝装置。若将样品置于超声波场中，利用超声波的“空化作用”，可以有利于试样的分散与溶解。

1.1.1　常用的酸、碱溶剂

1）HCl　由于盐酸的强酸性，以及 Cl^- 既具有还原性又能与某些元素形成稳定的络离子，所以盐酸可用以溶解众多的金属氧化物（如 Fe_2O_3、MnO_2 等）和电位序在氢以下的金属，溶解碳酸盐、磷酸盐（除 Nb、Ta、Th、Zr 之外）等弱酸盐，以及某些硫化物（如 Sb_2S_3、CdS、ZnS、PbS 等）。在密闭增压条件下升温至 250～300℃，盐酸还可以溶解灼烧过的 Al_2O_3、BeO、SnO_2 及某些硅酸盐等。

HCl 与其他酸或氧化剂、还原剂混合使用可提高其溶解能力，如 $HCl+H_2O_2$ 或 $HCl+Br_2$ 便具有氧化性，所生成的初生态氯有助于金属的分解，可用于溶解铜合金和硫化物矿石等，并同时破坏试样中的有机物。过量的 H_2O_2 和 Br_2 可以加热除去。

盐酸也常被用来处理有机试样，如溶解胺等碱性化合物，分解金属有机化合物或从中溶释出金属离子，以及在长时间回流处理中定量分解聚酰胺等。

除 AgCl、$PbCl_2$、Hg_2Cl_2 等少数几种氯化物微溶于水外，绝大多数氯化物都是可溶性的。

2）HNO_3　HNO_3 具有强酸性和强氧化性，能溶解大多数常见金属元素。但 Au、Pt、Nb、Ta、Zr 等不溶解，Al、Cr、Ga、In、Ti 等因表面钝化而不能进一步溶解，Sb、Sn、W 反应后形成水合氧化物沉淀。绝大多数硫化物（除 HgS 只溶于硝酸和盐酸的混合物外）可用 HNO_3 溶解。加热浓 HNO_3 还可氧化除去试样中的有机物质。在钢铁分析中，常用 HNO_3 破坏碳化物。

1 份浓硝酸和 3 份浓盐酸的混合物称为王水，在反应过程中生成具有强氧化性的游离氯，再加上 Cl^- 的络合能力，能够溶解金、铂以及 HgS 等难溶试样，常用于分解一些高温合金、铂合金等。HNO_3 中加入 Br_2 也可达到同样目的。

3 份浓硝酸和 1 份浓盐酸混合则称为逆王水，氧化能力比王水较弱些，也是溶解 Hg、Mo、Sb 等化合物的良好溶剂。

HNO_3 溶解试样后生成的氮氧化物往往干扰以后的测定，通常需加入 H_2SO_4，并蒸发至冒 SO_3 白烟，将低沸点的 HNO_3 驱除。

几乎所有的硝酸盐都是可溶性的。

3）H_2SO_4　热浓的 H_2SO_4 具有强的氧化能力和脱水能力，可以比较快地分解试样，破坏有机物，氧化和溶解许多金属、非金属、合金，以及各种氧化物等。冷的浓 H_2SO_4 不与 Fe、Al 等金属反应，因为 Fe、Al 等表面生成致密的保护膜，发生钝化。

H_2SO_4 的沸点为 338℃。加入 H_2SO_4 并加热至冒 SO_3 白烟时，可除去除磷酸外的其他低沸点酸和挥发性组分。

用于分解有机试样时，因其氧化能力还不够强，分解试样时间较长，可以加入 K_2SO_4、Na_2SO_4 或 $(NH_4)_2SO_4$ 等以提高分解效率。也可以用 H_2SO_4 炭化后补加 HNO_3，以提高氧化反应速率，破坏残留的有机物。

分解合金钢试样时，常应用 $H_2SO_4+H_3PO_4$ 混合酸。而 $H_2SO_4+HNO_3$ 混合酸可以被认为是分解有机物质的最重要的溶剂。

除碱土金属及铅等少数几种硫酸盐微溶于水之外，绝大多数的硫酸盐是可溶性的。

4）$HClO_4$　72%的浓 $HClO_4$ 沸点为 203℃，为已知酸中最强的酸。热浓的 $HClO_4$ 是最强的氧化剂和脱水剂，在分解试样时能将组分氧化成高价态，如将 Cr、V、S、P 氧化为 $Cr_2O_7^{2-}$、VO_3^-、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}，将硫化物氧化为硫酸盐。$HClO_4$ 可用于溶解其他一些无机酸难于溶解的许多铁合金、不锈钢和硫化物等试样。但 Nb、Ta、Zr 和铂族元素不被溶解，Sb、Sn 则转化为难溶的氧化物。

$HClO_4$ 蒸发至冒烟时，可以除去溶液中存在的低沸点酸，蒸发后的高氯酸盐残渣易溶于水，这使得用 $HClO_4$ 驱除低沸点酸比起用 H_2SO_4 来，显得较为优越。

使用 $HClO_4$ 时，必须充分注意安全。在浓热的情况下使用 $HClO_4$ 与有机物反应时，会因反应过分剧烈而易发生爆炸。所以，应该先用 HNO_3 氧化破坏有机物和还原性强的无机物，再加入 $HClO_4$。蒸发 $HClO_4$ 时，逸出的 $HClO_4$ 将在通风橱、通风管道中凝聚，因此应时常冲洗这些装置，防止在有热蒸汽通过时，凝聚的 $HClO_4$ 与尘埃、有机物作用而发生燃烧或爆炸。

除钾、铵等极少数几种高氯酸盐在冷水中溶解度较小外，绝大部分的高氯酸盐都是可溶性的。

5）H_3PO_4　H_3PO_4 具有强酸性，并具有强的络合能力，

能与许多金属离子形成可溶性络合物，如 W（Ⅵ）、Mo（Ⅵ）、Fe（Ⅲ）等。所以热的浓 H_3PO_4 具有很强的分解能力，如难溶的镁铬铁矿、钛铁矿、铬尖晶石等都可被分解，尤其常用于钢铁试样的分解。

需要注意的是：使用 H_3PO_4 时，若温度过高、时间过长，易脱水形成难溶的焦磷酸盐沉淀而影响测定、腐蚀玻璃器皿。因此，H_3PO_4 常与 H_2SO_4 等同时使用，既可提高反应的温度条件，又可防止焦磷酸盐沉淀析出。

6）HF 虽然氢氟酸是一个弱酸，但 HF 对 Si、Al、Fe 有很强的络合能力，常与 H_2SO_4 或 $HClO_4$ 等混合使用，以分解硅酸盐和其他含硅试样，使 Si 以 SiF_4 形式挥发除去。HF 也与 HNO_3 同时使用以分解 Ti、W、Nb、Ta、Zr 及有关化合物，生成相应的络合物。而 Ca^{2+}、Mg^{2+}、Th^{4+}、U（Ⅳ）和稀土元素则与 F^- 生成微溶的氟化物沉淀。

若测定需除去过量的 HF 时，可加入硫酸一起蒸发至冒白烟，或与硝酸一起蒸发至近干；有时，残留的微量 HF 还可用硼酸络合，以避免对测定的影响。

HF 会腐蚀玻璃。用 HF 低温处理试样时，可在塑料器皿中进行；而加热分解试样时，应采用铂器皿或聚四氟乙烯（$<250℃$）等。

7）NaOH 溶液 NaOH 溶液可以用来溶解铝和铝合金、锌和锌合金等，以及某些酸性氧化物（如 As_2O_3、WO_3 等）。试样分解后，Al、Zn、Pb 及 Si 进入溶液，而 Fe、Cu、Ni、Mg 等则留在残渣中。在加压条件下，可以用 30% NaOH（或 KOH）溶液有效地分解刚玉、石英等材料。

在酸类、酚类等有机试样的溶解中，NaOH 溶液也应用得很多。

1.1.2 混合溶剂

混合溶剂常常具有更强更快速的溶解能力，应用十分广泛。常用的混合溶剂，有前面所述的混合酸（王水、逆王水、$H_2SO_4+H_3PO_4$、H_2SO_4+HF 等），以及酸与氧化剂混合溶剂（如 $HCl+H_2O_2$、$HCl+KClO_3$、$H_2SO_4+HClO_4$）、酸与还原剂混合溶剂（如 $HCl+SnCl_2$）等。

例如采用 HNO_3+HClO_4 或 $HClO_4+HNO_3+H_2SO_4$ 等混合溶剂，可以分解一些较难消解的有机试样，如：矿物油、蛋白质、纤维素和一些聚合物试样等。矿物油中的 P、S 在消解时被氧化为 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-}。若用 $H_2SO_4+K_2Cr_2O_7$ 溶解有机试样，还可以利于测定其中的卤素。

很常见的是利用 H_2O_2 的氧化性组成混合溶剂。如：用 $HCl+H_2O_2$ 溶解钢、钨、铜及其合金、有色金属；用 $H_2SO_4+H_2O_2$ 作溶剂，可溶解钢、镍和钴、铅锡碲半导体等，还可使一些金属有机化合物分解完全，以测定其中的 Hg、As、Sb、Bi、Au、Ag、Ge 等，但不适于进行卤素分析。有人将 H_2O_2+NaOH 用于溶解铝硅合金、金属铼，用于有机化合物中 S 的分解测定和有机硼化合物的分解；用 $H_2O_2+NH_3$ 氧化分解聚丙酰胺。试样分解后，将溶液加热沸腾，几乎可完全除去剩余的 H_2O_2。

一些金属在常见酸、碱溶液中的溶解性质可以参见表 2.2-1。

表 2.2-1 金属在酸、碱中的溶解性质

元素名称	在酸、碱中的溶解性质
银	易溶于硝酸、溶于热浓硫酸，不溶于盐酸和冷硫酸
铝	易溶于盐酸，难溶于硝酸和稀硫酸。铝及其合金易溶于浓的苛性碱溶液（20%～40% NaOH 或 KOH）
金	溶于硝酸和盐酸的混合酸中
铋	易溶于稀硝酸，硝酸和盐酸混合酸，热浓硫酸，不溶于稀盐酸和稀硫酸
镉	溶于热稀硝酸，难溶于稀盐酸和稀硫酸，但在过氧化氢存在下可加速溶解
铈	易溶于酸，生成三价铈盐
钴	溶于稀硝酸、稀盐酸和稀硫酸。浓硫酸和浓硝酸使钴“钝化”
铬	易溶于盐酸和高氯酸中，也溶于稀硫酸。在硝酸中因铬表面“钝化”而使进一步溶解极慢
铜	易溶于硝酸，不溶于盐酸和冷硫酸。加热至冒烟时浓硫酸也溶解铜。在氧化剂（例如 Fe^{3+}、H_2O_2、HNO_3 等）存在下盐酸也能溶解铜
铁	易溶于硝酸，稀硫酸和盐酸。极纯的铁溶于热硝酸而难溶于盐酸
镓	易溶于硫酸及盐酸，在硝酸中溶解很慢。易溶于强碱（例如 NaOH、KOH）溶液中，在氨水中溶解得更为显著
锗	易溶于王水，过氧化氢的碱性溶液。酸对锗的作用很微弱，在硝酸中生成二氧化锗的水合物
铪	不溶于盐酸和硫酸，易溶于王水和氢氟酸
汞	易溶于硝酸和热浓硫酸，不溶于盐酸和稀硫酸
铟	易溶于盐酸，难溶于硫酸，极难溶于浓硝酸
镧	镧和其他稀土，易溶于盐酸、硝酸和硫酸溶液中
镁	易溶于所有的稀酸（包括乙酸），也溶于浓氯化铵溶液
锰	溶于稀硝酸、盐酸和硫酸，生成二价锰盐（Mn^{2+}）；在浓硫酸中溶解并析出 SO_2
钼	易溶于王水，氢氟酸和硝酸的混合酸。浓硫酸在加热至冒烟时也溶解钼；在加热的稀盐酸中溶解很慢。在氧化剂存在下与碱熔融；浓硝酸使钼“钝化”
铌	不溶于王水和浓硝酸；溶于加有硝酸的氢氟酸中，溶于加有 $(NH_4)_2SO_4$ 或 K_2SO_4 的浓硫酸（加热至冒烟）；与碱熔融生成铌酸盐
镍	溶于稀硝酸，在浓硝酸中“钝化”而不溶；难溶于稀盐酸和稀硫酸
铅	易溶于稀硝酸，加热时溶于盐酸和硫酸；溶于乙酸
铂族元素	钯是铂金属中最活泼的元素，它溶于浓硝酸及热硫酸中，溶于王水。铂溶于王水。钌、铑、锇、铱不溶于一般无机酸和王水。铂族金属在有氧化剂存在时与碱一起熔融，均可转变为可溶性化合物



续表 2.2-1

元素名称	在酸、碱中的溶解性质
锡	溶于盐酸、盐酸和硝酸的混合酸中；溶于热浓硫酸；在硝酸中生成不溶的偏锡酸（H_2SnO_3）沉淀
钽	不溶于王水和硝酸；浓硫酸仅在加热下才与钽作用；溶于加有硝酸的氢氟酸中；与碱熔融生成钽酸盐
钍	易溶于浓盐酸以及盐酸和硝酸的混合酸中。单独硝酸使钍"钝化"
钛	溶于（1+1）盐酸和（1+5）硫酸，生成三价钛盐；极易溶于稀氢氟酸以及氢氟酸和硝酸的混合酸中。钛在硝酸中因生成不溶的偏钛酸而钝化，这种偏钛酸难溶于盐酸和硫酸中
钒	溶于冷王水和浓硝酸，加热下溶于浓硫酸和氢氟酸；同碱熔融生成钒酸盐；不溶于稀硫酸和盐酸
钨	不溶于硫酸和盐酸，浓硝酸和王水将钨表面氧化并使之转化为不溶的钨酸；溶于氢氟酸和硝酸；溶于含有磷酸的酸混合物中，这是因为生成了十二钨磷酸($H_7[P(W_2O_7)_6]\cdot xH_2O$)的缘故。在过氧化氢存在下，钨溶于饱和草酸中。在氧化剂存在下（例如 $KClO_3$），用碱或 Na_2CO_3 熔融生成钨酸盐
锌	易溶于硝酸、硫酸和盐酸。锌及其合金易溶于苛性碱（NaOH 或 KOH）浓溶液中
锆	溶于王水和氢氟酸，也溶于氢氟酸和硝酸的混合酸中。难溶于硫酸和浓盐酸中。对于 5%的盐酸，甚至加热也不溶

注：（1+1）盐酸指 1 份浓盐酸加 1 份水，（1+5）硫酸指 1 份浓硫酸加 5 份水。

1.1.3　络合反应溶剂

对于一些特殊的试样，可以利用络合反应将有关组分溶解转入溶液。表 2.2-2 列出一些可用于溶解某些组分的络合剂。

表 2.2-2　用于溶解的络合剂

溶解组分	络　合　剂
AgCl	浓氨水
AgI	15 mL 9 mol/L NH_4SCN + 3 mL 3% $NH_2OH\cdot HCl$
AgCl、AgI、AgBr	4.5 mol/L KI
$BaSO_4$	过量 0.02 mol/L EDTA 溶液
$BaSO_4$	10 mL 0.01 mol/L EDTA + 150 mL 0.4 mol/L NH_3
GeO_2（六方形）	20%（w/v）酒石酸钾钠溶液
$PbSO_4$	30%（w/v）NH_4Ac 溶液
$PbCO_3$（白铅矿）	氨性的抗坏血酸溶液
$PbMoO_4$	50%（w/v）酒石酸钾钠溶液
Se	2% KCN 溶液
Pb 及其合金	H_2O_2 + 冰 HAc，或 H_2O_2 + EDTA 溶液

注：w/v 指溶质质量（g）/溶液体积（100 mL）

1.1.4　有机溶剂

分解许多有机试样包括聚合物试样时，可以根据"相似相溶"原理选择合适的有机溶剂进行溶解。表 2.2-3 列出一些可用于溶解聚合物的溶剂。

表 2.2-3　用于溶解聚合物的溶剂

溶解组分	溶　　剂
聚苯乙烯	4-甲基-2-异己酮，苯，甲苯
纤维素乙酸酯	4-甲基-2-异己酮
纤维素乙酸酯－丁酸酯	4-甲基-2-异己酮
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺
聚碳酸酯	二甲基乙酰胺
聚氯乙烯	二甲基乙酰胺
聚氯乙烯-聚乙酸乙烯酯共聚物	环己酮
聚酰胺	60% 甲酸
聚醚	甲醇
聚氨基甲酸酯	乙醇钠
聚对苯二甲酸乙二醇酯	水合肼

1.1.5　密闭加压溶解

采用在密闭的耐压容器中进行的加压溶解方法，扩大了溶解法的应用。

由于密闭加热，温度远高于溶剂的正常沸点，压力增大，分解能力增强，使得那些在大气压下置于敞口容器中分解缓慢或不完全的试样，能够迅速完全地溶解，而且可以避免挥发性组分的损失（应在冷却至室温后，开启封闭容器）。早期在封闭玻璃管中进行的加压溶解法，只加热至 200～300℃，现在更多的是在内衬聚四氟乙烯或铂、不锈钢的密闭压力容器中进行。容器内装料不能装满，处理无机物时，装料总量（试样与溶剂）不可超过容器容量的 2/3。密闭加压溶解的分解效果取决于溶剂种类、温度、时间和试样粒度等因素。

在密闭容器中的加热状况无法预知，所以必须充分注意操作安全，防止可能发生的爆炸。密闭容器内不使用 $HClO_4$，一般也不使用 H_2SO_4。应当避免过度加热，避免在密闭容器内进行高度放热或可能释放大量气体的反应。同时，常常还需要考虑试剂对容器的腐蚀。

将密闭容器置于微波处理系统中，以高温高压快速分解难溶样品，是一种新的微波溶样技术。

表 2.2-4 列出了利用溶解法分解试样时常用的溶剂以及适用对象。

表 2.2-4　溶解法分解试样

（1）单一溶剂分解

溶剂	适用对象	附注
水	碱金属盐类，铵盐、无机硝酸盐及大多数碱土金属盐，无机卤化物等	溶液若混浊时加少量酸
稀盐酸	铍、钴、锰、镍、铬、铁等金属，铝合金，铍合金，铬合金，硅铁，含钴、镍的钢，含硼试样	还原性溶解，天然氧化物不溶
浓盐酸	二氧化锰、二氧化铅、锑合金、锡合金、橄榄石，沸石，低硅含量硅酸盐	

续表 2.2-4

溶剂	适用对象	附注
(1) 单一溶剂分解		
稀硝酸	银合金，镉合金，铅合金，汞齐，铜合金	
浓硝酸	汞，硒，硫化物，砷化物，碲化物，铋合金，钴合金，镍合金	氧化性溶解，注意发生钝化
稀硫酸	铍及其氧化物，铬及铬钢，镍铁，铝、镁、锌等非铁合金	
浓硫酸	砷、钼、镍、铼、锑等金属，砷合金、锑合金，含稀土元素的矿物	
磷酸	锰铁、铬铁，高钨、高铬合金钢，锰矿、独居石、钛铁矿	
氢氟酸	铌、钽、钛、锆金属，氧化铌，锆合金，硅铁、钨铁、石英岩，硅酸盐	需用铂器皿或聚四氟乙烯器皿
高氯酸	镍铬合金，高铬合金钢，不锈钢，汞的硫化物	
氢氧化钠或氢氧化钾溶液	钼、钨的无水氧化物，铝、锌等两性金属及合金	
氨水	钼、钨的无水氧化物，氯化银，溴化银	
乙酸铵溶液	硫酸铅等难溶硫酸盐	
氰化钾溶液	氯化银，溴化银	
(2) 混合溶剂分解		
① 混合酸		
王水	金、钼、钯、铂、钨等金属，铋、铜、镓、铟、镍、铅、铀、钒等合金，铁、钴、镍、钼、铜、铋、铅、锑、汞、砷等硫化物矿物，硒、碲矿物	王水为 HNO_3 + HCl (1+3)；用于分解金、铂、钯时，HNO_3 + HCl + H_2O(1+3+4)；不可用白金器皿
逆王水	银、汞、钼等金属，锰铁、锰钢、锗的硫化物	
硫酸+磷酸	高合金钢，普通低合金钢、铁矿，锰矿，铬铁矿，钒钛矿及含铌、钽、钨、钼的矿物	
氢氟酸+硫酸	碱金属盐类，硅酸盐、钛矿石	使用白金器皿或聚四氟乙烯器皿
氢氟酸+硝酸	铪、钼、铌、钽、钍、钛、钨、锆等金属、氧化物、氮化物，硼化物，钨铁，锰合金，含硅合金及矿物	同上

续表 2.2-4

溶剂	适用对象	附注
② 酸+氧化剂		
浓硝酸+过氧化氢	金属汞	
(1+1) 盐酸+过氧化氢	铜合金	
浓硫酸+高氯酸	镓金属，铬矿石	
磷酸+高氯酸	金属钨粉末，铬铁、铬钢	
③酸+还原剂		
浓盐酸+氯化亚锡	磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿等氧化物矿物	以铁为测定对象
(3) 其他		
三氯化铝溶液	氟化钙	形成络合物
酒石酸+无机酸	锑合金	形成络合物
草酸	铌、钽氧化物	形成络合物
EDTA 二钠溶液	硫酸钡，硫酸铅	形成络合物

1.2 熔融法

1.2.1 熔融法

熔融法是将试样与熔剂混合，在熔剂熔融的高温条件下，通过复分解反应使待测组分转化为能溶于水或酸的形式，使待测组分定量进入溶液。由于反应时的高温和所用熔剂的高浓度，分解能力大大提高，可以使那些难于溶解的试样分解完全，如酸性氧化物含量较高的硅酸盐、一些无机氧化物（包括高温灼烧过的 Fe_2O_3、Al_2O_3）及某些铁合金试样等。

使用熔融法时，需将试样研磨成非常细的粉末（如通过 200 筛目），然后与熔剂按适当比例（一般为 1:10～1:20）充分混匀。这一操作通常在将要作熔融处理的坩埚中进行，装填量不可超过坩埚容积的一半。在加热前期应缓慢升高温度，并注意加盖，防止水蒸气或反应产生的气体迅速逸出，引起迸溅损失。熔融所用的最高温度及熔融时间决定于试样和熔剂。熔解完成后，让熔融物缓慢冷却。最好在临凝固前旋转坩埚，让熔融物沿坩埚壁分布后凝固形成薄层，便于随后的溶解。有时还可将坩埚趁热浸入水或稀酸中使之骤冷，或以超声波加以搅动。

熔融法分解需注意的问题是：所使用的大量熔剂将可能引入杂质，且熔融时的剧烈反应条件容易造成熔剂对坩埚的腐蚀，从而又使试样增加杂质。因此，应该避免使用不必要的高温，同时坩埚材料的选择一般以不引入干扰物质、不影响测定为原则。

用 $K_2S_2O_7$ 熔融常在瓷坩埚中进行，瓷坩埚的腐蚀并不明显。用 Na_2CO_3 熔融试样时，采用铂坩埚最为合适，可反复使用而很少腐蚀；Na_2O_2 则对各种坩埚材料都会有腐蚀；温度达 550℃以上时锆坩埚的腐蚀最少，但价格昂贵。通常

根据分析项目选用普通的铁坩埚或镍坩埚，在被腐蚀穿孔前可反复使用。而在熔融后的浸取溶解时，被腐蚀的 Fe、Ni 将呈氢氧化物留在沉淀中。

熔融法中常用的熔剂有：

1）Na_2CO_3 和 K_2CO_3　均为碱性熔剂，常用于分解酸性氧化物、硅酸盐、磷酸盐和硫酸盐等。如重晶石（$BaSO_4$）与 Na_2CO_3 熔融时的反应为

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \xrightarrow{\Delta} BaCO_3 + Na_2SO_4$$

Na_2CO_3 的熔点为 851℃，K_2CO_3 的熔点为 890℃，常用温度为 1 000℃甚至更高。在 Na_2CO_3 中加入约 1/10 的 K_2CO_3，可降低熔融温度。

Na_2CO_3 中加入少量氧化剂（如 KNO_3 或 $KClO_3$）所组成的混合熔剂具有氧化能力，可以用来分解含 S、As、Sb、Cr 等的试样。Na_2CO_3 + S 是一种硫化试剂，可用以分解含 Sn、As、Sb 等的试样，使它们转化成可溶性的硫代酸盐。Na_2CO_3 + 硼砂（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）可用以分解高温灼烧过的 Al_2O_3 和 TiO_2、花岗岩样品及许多种类的耐火材料等。

2）NaOH 和 KOH　均为低熔点的强碱性熔剂，在高温下具有氧化能力，还能使有机物迅速分解。常用于分解硅酸盐、铝硅酸盐、铝土矿、碳化硅等试样。

NaOH 的熔点为 318℃，KOH 的熔点为 380℃，常用温度为 500℃左右。用 Na_2CO_3 做熔剂时，若加入 NaOH，可降低熔融温度并增强分解能力。在 NaOH 熔融时加入少量 Na_2O_2 或 KNO_3，还可以增加氧化能力。

3）Na_2O_2　Na_2O_2 是强氧化性的碱性熔剂，能分解众多的难溶物质，并将组分元素氧化至高价态。常用于分解难溶解的硫化物（如辉钼矿），Cr、Sn、Zr 的矿石和 Fe、Ni、Cr、Mo、W 的合金等。

Na_2O_2 于 460℃时熔融并分解，常用温度为 600℃左右。Na_2O_2 能腐蚀各种坩埚，通常采用铁坩埚熔融，也可使用镍坩埚、银坩埚或刚玉坩埚，但不使用铂坩埚。只有当温度严格控制在 520（10℃，以 Na_2O_2 + NaOH 混合熔剂分解不超过 25～30 分钟时，铂坩埚的损耗较小。

Na_2O_2 在长时间存放过程中会逐渐分解而失去氧化能力，降低分解试样的效能。

4）$K_2S_2O_7$　$K_2S_2O_7$ 是酸性熔剂，在 420℃以上分解：

$$K_2S_2O_7 \xrightarrow{\Delta} K_2SO_4 + SO_3\uparrow$$

$K_2S_2O_7$ 熔融时具有较强的氧化能力，SO_3 使氧化物转化成可溶性硫酸盐。$K_2S_2O_7$ 可用于分解铅合金、各种铌和钽合金以及钨钢、铌铁和钽铁、钒铁和钨铁，也常用于分解一些难溶于酸的中性或碱性氧化物及矿石，如 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 等。为了避免某些元素硫酸盐水解后析出沉淀，可在浸取液中加入草酸或酒石酸作为络合剂。

$K_2S_2O_7$ 的熔点为 300℃，常用温度为 450℃左右。$KHSO_4$ 可代替 $K_2S_2O_7$ 使用，但需先加热脱水，使其转化为 $K_2S_2O_7$，否则熔融时会发生迸溅，造成试样损失。

1.2.2　半熔法

半熔法又称为烧结法，是将极细试样与熔剂混匀，在低于熔剂熔点因而尚未熔融的温度条件下进行烧结，经过一定时间后，试样也可分解完全，而对坩埚的腐蚀作用也可减轻。

半熔法分解试样时，一般采用混合熔剂，如：

1）Na_2CO_3 - ZnO 或 Na_2CO_3 - MgO 等　这类混合熔剂可以用于煤或矿石中的硫含量测定。由于 MgO 或 ZnO 的熔点高，在 800℃烧结时，它们并不熔融，只是起到疏松通气作用，使 S 在 Na_2CO_3 熔剂的碱性条件下被空气氧化成 SO_4^{2-}，而后用水浸出。

2）$CaCO_3$ - NH_4Cl 混合熔剂　可用于硅酸盐中 K^+ 和 Na^+ 的测定。在 750～800℃烧结时，$CaCO_3$ 和 NH_4Cl 反应形成 $CaCl_2$，过量的 $CaCO_3$ 分解为 CaO，而 $CaCl_2$ 和 CaO 使试样中的 K^+ 和 Na^+ 转化为可溶性的氯化物。

表 2.2-5 列出了利用熔融法分解试样时常用的熔剂以及适用对象。

表 2.2-5　熔融法分解试样

（1）碱性熔剂

熔剂	熔剂配比及操作时间/min	熔融温度/℃	使用坩埚种类	适用对象
碳酸钠（或碳酸钾）	试样的 6～8 倍用量徐徐升温(40～50 min)	900～1 200	铁、镍、白金	硅酸盐，石英，含 Al_2O_3、BeO 的试样及铌、钽、钛、锆等氧化物，难溶性磷酸盐和硫酸盐，酸不溶性残渣，铁、镁、锰等矿物
碳酸钠+碳酸钾（2+1）	试样的 5～8 倍用量		白金	钒合金，铝及含碱土金属的矿物，氟化物矿物
氢氧化钠（氢氧化钾）	试样的 10～20 倍用量（30 min）	<500	铁、镍、银	硅酸盐，锑、铬、锡、锌、锆等矿物，酸性氧化物含量高的试样，硫化物（测硫）
			镍	碳化硅
碳酸钠+硼砂（3+2）	试样的 10～12 倍用量	600～850	瓷	分解铬铁矿、钛铁矿、锆英石等

（2）酸性溶剂

熔剂	熔剂配比及操作时间/min	熔融温度/℃	使用坩埚种类	适用对象
焦硫酸钾（或硫酸氢钾）	试样的 8～10 倍用量，徐徐升温，形成焦硫酸盐（40～60 min）	500～700	白金、石英、瓷	难溶的碱性和中性氧化物，铝、铍、铁、镓、铟、铌、钽、钛、锆等氧化物，硅酸盐，冶炼炉渣，稀土元素含量多的矿物，白金坩埚清洗
氟氢化钾	试样的 8～10 倍用量	低温	白金	硅酸盐和形成氟络合物的氧化物（Be、Nb、Ta、Zr 等），稀土和钍的矿物
氧化硼（熔融后研细备用）	试样的 5～8 倍用量	580	白金	硅酸盐，铝硅酸盐、许多金属氧化物
铵盐熔剂（可用氯化铵、氟化铵、硝酸铵、硫酸铵，及其混合物）	试样的 10～20 倍用量	110～350	瓷	铜、铅、锌的硫化物矿物，铁矿、镍矿、锰矿，硅酸盐

续表 2.2-5

(2) 酸性溶剂				
熔剂	熔剂配比及操作时间/min	熔融温度/℃	使用坩埚种类	适用对象
碳酸钙+氯化铵	与试样等量氯化铵与8倍量碳酸钙混合(60 min)	900	镍、白金	硅酸盐，碱金属定量，含硫多的试样；氯化铵可用氯化钡代替

(3) 氧化性熔剂				
熔剂	熔剂配比及操作时间/min	熔融温度/℃	使用坩埚种类	适用对象
过氧化钠	试样的10倍用量(先在坩埚内壁沾上一层碳酸钠可防止腐蚀)(15 min)	600～700	铁、镍、银、锆，刚玉(Al_2O_3)	硫化物，不溶于酸的Fe、Ni、Cr、Mo、W、Li合金，Pt合金，硅铁、硫化物矿物、砷化物矿物，铬矿、铬铁矿、钼、镍、锑、锡、钒、铀等矿石
氢氧化钠+过氧化钠	试样+氢氧化钠+过氧化钠(1+2+5)	>600	铁、镍、银	铂族合金、钒合金、铬矿、钼矿、闪锌矿
碳酸钠+过氧化钠(1+5)	试样的10倍用量（以过氧化钠为准）	>600	铁、镍、银、锆，刚玉(Al_2O_3)	铁合金，钼基、钨基材料、某些硅酸盐和氧化物等，硅铁，硫化物，砷矿物、铬矿物
碳酸钠+硝酸钾(4+1)	试样的10倍用量	700～750	铁、镍、银	钒合金、铬矿、铬铁矿、钼矿、闪锌矿
氢氧化钠+氰化钾(3+0.1)		400	镍、银、铁	锡石
碳酸钠+硫(1+1)	试样的8～12倍用量	400～450	瓷，石英	分解含砷、锑、锡的试样及合金，使其形成可溶性的硫代酸盐

(5) 半熔法熔剂				
熔剂	熔剂配比及操作时间/min	熔融温度/℃	使用坩埚种类	适用对象
碳酸钠+氧化镁(2+1)	试样的10～14倍用量	700～750	铁、镍、瓷	铁合金和铬铁矿
碳酸钠+氧化镁(1+2)	试样的4～10倍用量	700～750	铁、镍、瓷	铁合金、测定煤中的硫

1.3 其他分解方法

(1) 干法灰化

欲测定有机试样中的某些不易挥发的组分时，常采用干法灰化，以氧化分解试样，留下的灰分残渣再用适当的溶剂溶解。这样制备的分析试液空白值较低，对微量元素的分析有重要意义。在干法灰化过程中，常需加入某些助剂提高灰化效率。一些潮湿或液态的试样还需预先干燥。但一些含有易挥发损失元素如As、Pb、Hg、Cd、B、V、P等的试样，则不宜在测定这些组分时采用干法灰化方法。

近年来采用低温灰化法，用高频放电产生活性氧游离基，能在较低温度下氧化分解样品，适用于As、Se等易挥发组分的分解测定。

另一种普遍采用的干法分解方法是氧瓶燃烧法：将少量试样用低灰分滤纸包裹后，固定在烧瓶瓶塞的铂丝夹子上，放入预先充满氧气的密闭烧瓶中燃烧，而瓶内预先盛有适当的吸收剂以吸收燃烧产物，然后进行测定。这是分解测定有机物中卤素、S、P和微量金属常用的方法，操作简便、快速，较少损失和污染。

(2) 湿法消解

也称湿法灰化，常用于测定痕量金属组分目的的有机试样分解。湿法消解采用的多为具强氧化性的溶剂，加热煮沸、破坏试样而制得试液。但湿法消解时需考虑待测组分是否将挥发损失，有时需要配备回流冷凝装置。

湿法消解常用的试剂有：

1) H_2SO_4 或 HNO_3　H_2SO_4 作为氧化剂，多用于分解有机试样。但其氧化能力还不够强，分解试样时间较长。通常在 H_2SO_4 中加入 K_2SO_4 等，提高反应温度以提高分解效率；或用 H_2SO_4 炭化后补加 HNO_3，以提高氧化反应速率，破坏残留的有机物。

HNO_3 的氧化性强，但沸点较低，容易挥发。使用 HNO_3 分解试样时，也常在初步分解后加入 H_2SO_4，并蒸发至冒 SO_3 白烟。

2) $HClO_4-HNO_3$ 混合消解　采用 $HClO_4-HNO_3$ 或 $HClO_4-HNO_3-H_2SO_4$ 等混合消解剂，可以分解一些较难消解的有机试样，如：矿物油、蛋白质、纤维素和一些聚合物试样等。矿物油中的P、S在消解时被氧化为 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-}。

为安全起见，一般先用 HNO_3 或用将 $HClO_4$ 适当稀释于 HNO_3 中的溶液处理试样，以免反应过度激烈；随后再加入 $HClO_4$，或通过煮沸除去大部分 HNO_3，使试样在200℃左右分解完全。加入 H_2SO_4 既可以提高反应温度，让 $HClO_4$ 消解不活泼的反应组分，也可以稀释体系中的 $HClO_4$ 浓度，以防止爆炸的危险。

3) H_2SO_4-氧化剂　用 $H_2SO_4-H_2O_2$ 作消解剂，可使一些金属有机化合物分解完全，以测定其中的Hg、As、Sb、Bi、Au、Ag、Ge等，但不适于进行卤素分析。而用 $H_2SO_4-K_2Cr_2O_7$ 作消解剂，可用于测定有机试样中的卤素。

(3) 溶剂浸提

有时并不需要彻底分解破坏试样，而只要用适当的浸提剂将其中的有关组分浸取或抽提即可。如：将粉碎的植物样品用6 mol/L HCl溶液煮沸15 min，可定量浸提出其中 Ca^{2+}、Mg^{2+}、K^+、Na^+、Mn^{2+}、Cu^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+} 等供测定；用乙醚作浸提剂，可抽提出大豆中的脂肪，等等。

浸提法操作简便、快速，但有时并非所有被测组分都能提取完全，必须注意检查提取的完全程度。

(4) 微波溶样

微波溶样技术是将密闭容器置于微波处理系统中，利用微波辐射方式，直接从物质内部产生热量，以高温高压快速分解难溶样品。比起传统的溶样方式，微波溶样更准确、更快速、更方便、更清洁、更少污染和损失，而且降低了测定的空白值。微波溶样技术已经越来越广泛地被应用。



微波溶样时，众多的有机物、高分子化合物可以在温度高于 200℃的酸溶剂中充分消解，许多的无机物试样包括金属、矿物、土壤和沉积物、硅酸盐制品等，也很容易在高温的酸溶剂中分解。操作时，密闭容器内被处理试样体系所吸收的能量和微波炉的传输功率是关键的因素，需要优化功率、压力、时间等条件参数，了解溶样过程中的实际效果。所用的密闭容器具有可穿透微波的高分子外壳和特氟隆（聚四氟乙烯，PTFE）内衬，能够耐受高达 4.0 MPa 的内压和高于 200℃的内部温度，可监测内部压力，具有内压过高时可释放压力的安全装置。

2 分离

实际的分析对象往往比较复杂，在测定某一组分的含量时，经常会受到其他共存组分的干扰。为了消除干扰，最理想的是选择合适的分析方法、严格控制分析条件，或者采用掩蔽法，但是，很多时候不能达到预期的效果。这就必须在测定之前先进行分离，或将待测组分分离出来，或将干扰组分分离除去，从而消除干扰，改善分析方法的选择性。同时，分离过程往往还有富集作用。当被测组分的含量非常低而测定方法的灵敏度又不高时，可以使其在处理后试样中的含量提高到方法的检测下限以上，从而有可能被准确测定。

通过分离，共存的干扰组分应减少至不再干扰测定，而被测组分在这一过程中的损失应小到可以忽略不计。这常用被测组分 A 的回收率来衡量

$$回收率=\frac{分离后测得的\ A\ 含量}{原有的\ A\ 含量}\times 100\%$$

在实际工作中，往往用加标回收法来测定回收率。即加入已知一定量的待测组分标准溶液，经分离、富集操作后，再测得其量，以求得回收率。

对回收率的要求随被测组分的含量而异。在一般情况下，对于含量大于 1% 的常量组分，回收率应接近 99.9%，至少应大于 99%；而对于含量低于 0.001% 的痕量组分，回收率为 95% 或 90% 甚至更低些，也是可以允许的。

对于共存的干扰组分，如果不需要进行定量，则只要分离后不再干扰待测组分的测定，就认为已达到分离的目的了。有时还用分离因数 β（又称分离系数、分离因子）来表达待测组分 A 与干扰组分 B 之间的分离效果，其定义为

$$\beta=\frac{组分\ A\ 的回收率}{组分\ B\ 的回收率}$$

如果待测组分 A 的回收率很高，共存干扰组分 B 的回收率很低（即测得的残留量很少），就说明分离效果较好。不过，对于分离因数的具体要求，同样品中 A、B 的含量有关，也与 B 对 A 的测定干扰程度有关。

分析测定中常用的分离方法有沉淀分离法、萃取分离法、离子交换分离法、色谱分离法以及挥发和蒸馏分离法等。分离方法的选用，要视具体情况而定。

2.1 沉淀分离

沉淀分离法是一种经典的分离方法，主要是根据溶度积原理，利用某种沉淀剂，有选择地将欲分离组分沉淀，从液相（溶液）转入固相，从而与留在液相中的组分分离。

沉淀分离中所用的沉淀剂可以是无机沉淀剂，也可以是有机沉淀剂。对痕量组分进行分离富集时，还可以采用共沉淀分离法。由于沉淀的目的是分离，所以有些在重量分析法中不很适用的沉淀剂，在分离过程中则可能有较好的效果。

2.1.1 用无机沉淀剂进行分离

常用的无机沉淀分离方法有氢氧化物沉淀、硫化物沉淀，以及硫酸盐、磷酸盐、草酸盐、氟化物等微溶化合物沉淀的分离。

（1）氢氧化物沉淀分离

大多数金属离子都能形成氢氧化物沉淀。

根据溶度积原理，有

$$[M^{n+}][OH^-]^n = K_{SP,M(OH)_n} \qquad (2.2\text{-}1)$$

$$[OH^-]=\sqrt[n]{\frac{K_{SP,M(OH)_n}}{[M^{n+}]}} \qquad (2.2\text{-}2)$$

如果 M^{n+} 的初始浓度 $[M^{n+}]=10^{-2}$ mol/L，代入上式便可算得 M^{n+} 开始沉淀所需的最低 OH^- 浓度。如果设 $[M^{n+}]<10^{-5}$ mol/L 作为沉淀已经完全，则同样可以算得沉淀完全时的溶液 pH 值。当然，计算所得的 pH 值都是近似值，氢氧化物分离的适宜 pH 范围还须由实验确定。从原则上讲（不考虑共沉淀现象），若氢氧化物沉淀之间的溶解度相差较大，只要控制溶液的 pH 值合适，使 A 组分以氢氧化物沉淀完全，而 B 组分尚未形成氢氧化物沉淀，便可能达到分离的目的。

表 2.2-6 列出一些金属氢氧化物沉淀时的溶液近似 pH 值。

表 2.2-6 金属氢氧化物沉淀的近似 pH 值

金属氢氧化物	近似 pH 值				
	开始沉淀 离子初始浓度		沉淀完全（残留离子浓度 $\leqslant 10^{-5}$ mol/L）	沉淀开始溶解	沉淀完全溶解
	1 mol/L	0.01 mol/L			
Ag_2O	6.2	8.2	11.2	12.7	—
$Al(OH)_3$	3.3	4.0	5.2	7.8	10.8
$Bi(OH)_3$①	3.9	4.5	5.2	—	—
$Cd(OH)_2$	7.2	8.2	9.7	—	—
$Ce(OH)_4$	0.3	0.8	1.5	—	—
$Co(OH)_2$①	6.6	7.6	9.2	—	—
$Cr(OH)_3$	3.8	4.9	6.8	12	>14
$Cu(OH)_2$①	4.2	5.2	6.7	—	—
$Fe(OH)_2$	6.5	7.5	9.7	13.5	—
$Fe(OH)_3$	1.5	2.3	4.1	14	—
$Ga(OH)_3$	2.5	2.9	3.9	9.7	—
H_2MoO_4		~0	—	~8	~9
H_2WO_4		~0	~0	~8	~8
HgO	1.3	2.4	5.0	—	—
$In(OH)_3$	2.9	3.6	4.6	14	—
$Mg(OH)_2$	9.4	10.4	12.4	—	—
$Mn(OH)_2$①	7.8	8.8	10.4	14	—
$Ni(OH)_2$①	6.7	7.7	9.5	—	—
$Pb(OH)_2$①	6.4	7.2	8.7	10	13
$Sn(OH)_2$	0.9	2.1	4.7	10	13.5
$Sn(OH)_4$	0	0.5	1.0	11	14
$TiO(OH)_2$	0	0.5	2.0	—	—
$Tl(OH)_3$	—	0.6	~1.6	—	—
$U(OH)_4$	2.8	3.3	4	—	—
$Zn(OH)_2$	5.4	6.4	8.0	10.5	12~13



续表 2.2-6

金属氢氧化物	近似pH值				
	开始沉淀离子初始浓度		沉淀完全（残留离子浓度 $\leqslant 10^{-5}$ mol/L）	沉淀开始溶解	沉淀完全溶解
	1 mol/L	0.01 mol/L			
ZrO $(OH)_2$	1.3	2.25	3.75	—	—
稀土氢氧化物	—	6.8~8.5	~9.5	—	—

① 在析出氢氧化物之前，先形成碱式盐沉淀。

由于一般得到的氢氧化物沉淀都是无定形沉淀，共沉淀现象严重，分离效果并不十分理想。可以采用“小体积沉淀法”，改善沉淀的性质，提高分离效果。即先将溶液蒸发至近干，加入大量无干扰的固体盐类如NaCl，拌成湿盐状，然后加入浓的沉淀剂，搅拌使沉淀形成，再用热水稀释后过滤。这样形成的沉淀比较紧密，含水分较少，大量NaCl的加入使沉淀对其他组分的吸附量减少，提高了纯度，因而提高了分离效果。

氢氧化物沉淀分离时，调节溶液pH值的常用试剂有

1) NaOH　许多非两性的金属元素在NaOH溶液中能够完全沉淀，而两性的金属元素则以含氧酸盐形式（如 $NaAlO_2$、Na_2ZnO_2、Na_2PbO_2 等）留在溶液中，从而得到分离。

由于共沉淀现象的存在，NaOH的分离效果不是十分理想。而且，NaOH溶液易吸收空气中的 CO_2，所以会含有少量 CO_3^{2-}，使 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} 等组分部分地以碳酸盐沉淀析出。

2) 氨水　在铵盐存在时加入氨水，一方面可以构成pH=8~10的缓冲体系，使Mg $(OH)_2$ 等不致形成沉淀；另一方面，能使Ag、Cu、Co、Ni、Zn、Cd等金属离子与氨形成稳定的络离子而留于溶液中。因此，可以用氨水使Fe $(OH)_3$、Al $(OH)_3$、TiO $(OH)_2$ 等定量沉淀，而与上述两类元素分离。

利用氨水进行分离的不足之处与NaOH溶液类似。另外，NH_3 和 NH^{4+} 的浓度对分离效果有着相当大的影响。当氨水浓度不变而增大铵盐浓度时，NH^{4+} 离子作为抗衡离子与共存金属离子的竞争能力增强，沉淀对许多离子的吸附量都随铵盐浓度的增大而逐渐减少；当铵盐浓度不变而增大氨浓度时，沉淀对 Ca^{2+}、Mg^{2+} 等离子的吸附量将增多，对可形成氨络合物的 Ni^{2+}、Zn^{2+} 等离子的吸附量反而下降。

如果考虑采用小体积沉淀法，则在试样中加入固体NH4Cl和氨水进行分离，可以提高分离的效果。

3) ZnO悬浊液　ZnO是微溶的氧化物。将ZnO悬浊液加到酸性溶液中时，ZnO与酸作用而逐渐溶解，致使溶液的pH值提高，$[Zn^{2+}]$ 也不断增大，直至达到平衡。设若最后溶液中的 $[Zn^{2+}]=0.1$ mol/L，则

$$[Zn^{2+}][OH^-]^2=K_{SP,Zn(OH)_2}=2\times10^{-16}$$

$$[OH^-]=\sqrt{\frac{2.1\times10^{-16}}{0.1}}=4.6\times10^{-8}\ (\text{mol/L})$$

$$pH=6.6$$

因此，用ZnO悬浊液可以控制溶液体系pH≈6，使得一部分氢氧化物完全沉淀，达到分离目的。除了ZnO外，$CaCO_3$、$MgCO_3$、$BaCO_3$ 和MgO等也有类似的作用，可用作氢氧化物沉淀的沉淀剂，控制溶液酸度范围为pH=6~8。

4) 六次甲基四胺　六次甲基四胺是有机弱碱，$pK_b=8.87$，将它加到酸性溶液中以后，可以构成pH=5~6的缓冲溶液。六次甲基四胺与铜试剂合用并采用小体积沉淀法，是将钙、镁与其他金属离子分离的非常有效的方法。

表2.2-7列出用NaOH、NH_3-NH_4^+、ZnO悬浊液进行沉淀分离的大致情况。

表 2.2-7　用 NaOH、NH_3-NH_4^+、ZnO 悬浊液进行沉淀分离的情况

沉淀剂	定量沉淀的离子	部分沉淀的离子	留在溶液中的离子
NaOH	Mg^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、Au^+、Cd^{2+}、Hg^{2+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Th^{4+}、Bi^{3+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、稀土元素离子等	Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Nb（V）、Ta（V）、Fe^{2+}、Mn^{2+}	AlO_2^-、CrO_2^-、ZnO_2^{2-}、PbO_2^{2-}、SnO_2^{2-}、GeO_3^{2-}、GaO^{2-}、BeO_2^{2-}、SiO_3^{2-}、WO_4^{2-}、MoO_4^{2-}、VO^{3-} 及碱金属离子等
NH_3-NH_4^+	Hg^{2+}、Be^{2+}、Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ce^{4+}、Bi^{3+}、Mn^{4+}、Sb^{3+}、Sn^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Tl^{3+}、Ga^{3+}、In^{3+}、Th^{4+}、Nb(Ⅴ)、Ta(Ⅴ)、V(Ⅳ)、U(Ⅵ)及稀土元素离子等	Pb^{2+}、Fe^{2+}、Mn^{2+}	Ag^+、Cu^{2+}、Cd^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 及碱金属、碱土金属等
ZnO悬浊液	Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+}、Ce^{4+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Hf^{4+}、Sn^{4+}、Bi^{3+}、W（Ⅵ）、U（Ⅵ）、Nb（Ⅴ）、Ta（Ⅴ）、V(Ⅳ)等	Be^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Sb^{3+}、Sn^{2+}、Mo(Ⅵ)、V（Ⅴ）、U（Ⅳ）、Au^{3+} 及稀土等	Ni^{2+}、Co^{2+}、Mn^{2+}、Mg^{2+} 等

(2) 硫化物沉淀分离

硫化物沉淀分离和氢氧化物沉淀分离相似，是根据金属硫化物的溶度积大小，控制 $[S^{2-}]$ 使金属离子相互分离。所用的主要沉淀剂为 H_2S。溶液中 $[S^{2-}]$ 与 $[H^+]$ 之间的关系如下

$$[S^{2-}]=\frac{[H_2S]}{[H^+]^2}K_{a_1}K_{a_2} \tag{2.2-3}$$

在常温常压下，H_2S 饱和溶液的浓度接近一个常数（约0.1 mol/L），所以 $[S^{2-}]$ 与 $[H^+]^2$ 成反比，可以通过控制溶液pH来调节 $[S^{2-}]$。

硫化物沉淀大多是无定形沉淀，共沉淀和后沉淀现象比较严重，故分离效果不很理想。但利用硫化物沉淀来分离除去重金属离子，还是具有一定实用价值的。根据硫化物溶解度及酸碱性的不同，可将常见金属离子分成三组，在不同条件下分别予以沉淀，具体参见表2.2-8。另外，还可以结合掩蔽剂的利用、不同价态时发生沉淀的不同条件等，来提高沉淀分离的选择性。

表 2.2-8　硫化物沉淀及其酸碱性条件

溶液酸碱性条件	被沉淀的元素	备　注
0.3 mol/L HCl 介质	Ag、Cu、Bi、Cd、Pb、Hg、Os、Pd、Rh、Ru（属铜组） As、Sb、Sn、Ge、Se、Te、Au、Ir、Pt、Mo（属砷组）	Se、Te以单质形式析出；铜组元素存在时，Ga、In、Tl也部分沉淀；铜、砷组元素存在时，W、V也部分沉淀；砷组可溶于 $(NH_4)_2S$、Na_2S 形成相应的硫代酸盐；HgS也可溶于 Na_2S 形成硫代酸盐；As_2S_3 可溶于氨水及 $(NH_4)_2CO_3$



续表 2.2-8

溶液酸碱性条件	被沉淀的元素	备　注
弱酸性介质	除上述铜组和砷组元素外，Zn（pH 约 2）；Co、Ni（pH = 5 ~ 6）；In、Tl（pH 约 7）	Ga 沉淀不完全
pH≈9 的氨性介质	除上述铜组、砷组元素及 Zn、Co、Ni、In、Tl 外，Mn、Fe、Al、Ga、Cr、Be、Ti、Zr、Hf、Th 及稀土	Al、Ga、Cr、Be、Ti、Zr、Hf、Th、稀土及 Fe（Ⅲ）以氢氧化物沉淀析出

（3）其分微溶化合物的沉淀分离

以硫酸盐、磷酸盐、草酸盐、氟化物等其它微溶化合物的形式进行沉淀分离，如：

1）硫酸盐　以稀硫酸为沉淀剂，使 Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+}、Ra^{2+}、Pb^{2+} 生成硫酸盐沉淀而与其他组分分离。其中 $CaSO_4$ 的溶解度较大，可加入乙醇等与水互溶的有机溶剂，使之定量沉淀。利用 $CaSO_4$ 溶于 $(NH_4)_2SO_4$ 形成 $(NH_4)_2Ca(SO_4)_2$，可从硫酸盐沉淀中分离出 Ca^{2+}；利用 $PbSO_4$ 溶于 NH_4Ac 形成可溶性络合物的性质，可从硫酸盐沉淀中分离出 Pb^{2+}。

2）磷酸盐　许多元素的磷酸盐是微溶性的，如：$BiPO_4$ 可在 1:75 的 HNO_3 介质中定量沉淀。Zr^{4+}、Hf^{4+}、Ti^{4+} 可在 1:9 的 H_2SO_4 介质中析出磷酸盐沉淀，与其他组分分离；若加入 H_2O_2，可将 Ti^{4+} 留于溶液中而与 Zr^{4+}、Hf^{4+} 分离。

3）草酸盐　碱土金属的草酸盐为微溶性的。也可在 0.35 mol/L HCl 介质中，用 $H_2C_2O_4$ 沉淀剂，沉淀分离 Ti^{4+} 和稀土元素。

4）氟化物　Ca^{2+}、Mg^{2+}、Sr^{2+}、Ti^{4+} 及稀土元素等可生成微溶氟化物沉淀，可利用 HF 或 NH_4F 沉淀剂使之与其他组分分离。还可在 pH = 4.5 介质中以 NaF 沉淀 Al 为 Na_3AlF_6，使之与 Fe^{3+}、Cr^{3+}、Ni^{2+}、V（Ⅴ）、Mo（Ⅵ）等分离。由于天然冰晶石组成即为 Na_3AlF_6，所以此方法又称为冰晶石分离法。

2.1.2　用有机沉淀剂进行分离

由于无机沉淀剂存在选择性差、伴随有共沉淀现象等问题，有机沉淀剂在沉淀分离中应用得更为普遍。

有机沉淀剂进行沉淀时，具有吸附杂质少、选择性较高、易形成大颗粒沉淀等优点，而且生成的沉淀摩尔质量大，沉淀可用有机溶剂溶解，或者通过灼烧分解除去有机组分。常用的有机沉淀剂有 8-羟基喹啉、铜铁试剂、铜试剂等许多种类。

8-羟基喹：是一个弱酸，可与多种金属离子定量沉淀，但沉淀所需的 pH 值各不相同。例如在 pH≈5 的 $HAc-Ac^-$ 溶液中，Al^{3+} 与 Fe^{3+} 等能定量沉淀，而与 Be^{2+}、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+}、Ba^{2+} 等很好分离。配合采用合适的掩蔽剂还可以提高分离的选择性，例如在含酒石酸盐的强碱性溶液中，Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+} 能被 8-羟基喹啉定量沉淀，而 Al^{3+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、Pb^{2+}、Sn^{4+} 等则留在溶液中。

铜铁试剂（*N*-亚硝基苯胺铵）：由于铜铁试剂与金属离子形成的沉淀会被沉淀剂沾污，沉淀本身也不稳定，所以在重量分析中并不使用。用于沉淀分离时，可以在强酸性溶液中使用。例如在 1:10 H_2SO_4 溶液中，可以定量沉淀 Fe^{3+}、Ti^{4+}、Zr^{4+}、Sn^{4+}、V（V）、U（Ⅳ）、Nb（V）、Ta（V）等高价离子，使其与 Al^{3+}、Cr^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+} 等金属离子分离。

铜试剂（二乙基二硫代氨基甲酸钠，DDTC）：在 pH = 5 ~ 6 时，铜试剂可以定量沉淀 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Cd^{2+}、Ag^+、Sn^{4+}、Sb^{3+}、Hg^{2+}、Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 等，Mn^{2+} 沉淀不完全。此时，Al^{3+}、Cr^{3+} 等呈氢氧化物沉淀，而 Mn^{2+} 沉淀被空气氧化后也能以氢氧化物沉淀完全。在 Ca^{2+}、Mg^{2+} 的测定中，常采用六次甲基四胺－铜试剂小体积沉淀分离，将重金属离子与碱土金属分离开，分离效果很好。

表 2.2-9 列出了沉淀分离中一些常用的有机沉淀剂。

表 2.2-9　某些有机沉淀剂

试剂名称	沉淀的体系酸碱性	被沉淀离子	备注
丁二酮肟	pH > 5 或氨性溶液 约0.5 mol/L HCl	Ni^{2+} Pd^{2+}	Pt^{2+} 和 Bi^{3+}（pH 为 8.5）也生成沉淀；与 Cu^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+} 等所成螯合物可溶于水
二乙基二硫代氨基甲酸钠	各种 pH	多种离子	参见表 2.2-10
四苯硼酸钠	< 0.1 mol/L（无机酸）或乙酸酸性	K^+	也可沉淀 NH_4^+、Rb^+、Cs^+、Cu^+、Hg^{2+}、Ag^+ 和 Tl^{4+}
辛可宁	无机酸	定量沉淀钨酸	
1-亚硝基-2-萘酚	微酸性（无机酸）	Co^{2+}、Fe^{3+}、Cr^{3+}、WO_4^{2-}、UO_2^{2+}、VO_3^-、Sn^{4+}、Ti^{4+}、Ag^+、Bi^{3+}、Cu^{2+}、Pd^{2+} 等	pH < 8.74 时用于分离 Co^{2+}
杏仁酸（苦杏仁酸、苯乙醇酸）	强酸性（HCl）	Zr^{4+}、Hf^{4+}、Sc^{4+}、Pb^{2+}、Pu^{4+}	与大多数金属离子（如 Fe^{3+}、Ti^{4+}、Al^{3+}、V^{5+}、Sn^{4+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}、Ba^{2+}、Ca^{2+}、Cr^{3+}、Cu^{2+}、Ce^{4+} 等）分离；也可沉淀稀土元素离子；也可用对溴杏仁酸
草酸	弱酸性	Ca^{2+}、Mg^{2+}、Th^{4+}、稀土元素离子	其他多种金属离子也可能沉淀
苯胂酸	氨性、EDTA 1 mol/L HCl 乙酸盐缓冲液 pH = 5.1 ~ 5.3，加 CN^-	Ag^+ Zr^{4+}、Hf^{4+}、Ti^{4+} Bi^{3+}	与 Al^{3+}、Bi^{3+}、Be^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{3+}、Mn^{2+}、Ni^{2+}、Zn^{2+} 及稀土元素离子分离 与 Al^{3+}、Cr^{3+}、稀土元素离子分离 与 Co^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}、Ag^+、Ni^{2+}、Hg^{2+} 分离



续表 2.2-9

试剂名称	沉淀的体系酸碱性	被沉淀离子	备注
邻氨基苯甲酸	弱酸	Cd^{2+}、Co^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Mn^{2+}、Hg^{2+}、Ni^{2+}、Ag^{+}、Zn^{2+}	
8-羟基喹啉	各种 pH	多种离子	参见表 2.2-11
2-巯基苯并噻唑	弱酸或氨性	许多金属离子	先在酸性介质沉淀 Cu^{2+} 继在氨性介质沉淀 Cd^{2+}
联苯胺		SO_4^{2-}	沉淀为 $C_{12}H_{12}N_2 \cdot H_2SO_4$
硝酸试剂		NO_3^-、ClO_4^-、ReO_4^-、WO_4^{2-}	沉淀成 $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ 形式；Br^-、I^-、SCN^- 等有干扰
喹哪啶酸	弱酸性	Cu^{2+}、Cd^{2+}、Zn^{2+} 及 Co^{2+}、Fe^{2+}，Fe^{3+}、Pb^{2+}、Hg^{2+}、MoO_4^{2-}、Ni^{2+}、Pd^{2+}、Ag^{+}、W^{6+}、Al^{3+}、Th^{4+} 等	调节 pH 可在 Cd^{2+}、Ni^{2+}、Co^{2+} 和 Pb^{2+} 等离子存在下沉淀 Cu^{2+}；在硫脲存在下，可在 Cu^{+}、Hg^{2+}、Ag^{+} 等离子存在时沉淀 Zn^{2+}
氯化四苯钾	HCl 溶液的酸碱性	ClO_4^-、ReO_4^-、MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}、$HgCl_4^{2-}$、$SnCl_6^{2-}$、$CdCl_4^{2-}$、$ZnCl_4^{2-}$、$AuCl_4^-$ 等	为阴离子沉淀剂，沉淀形式为四苯钾盐，例如 $[(C_6H_5)_4As]_2HgCl_4$
铋试剂Ⅱ	0.1 mol/L HCl 弱酸性和中性	Bi^{3+}、$As^{3+,5+}$、$Sb^{3+,5+}$ 许多重金属离子	
铜铁试剂	0.6 ~ 2 mol/L HCl 或 0.9 ~ 1 mol/L H_2SO_4	Nb^{5+}、Ta^{5+}、Zr^{4+}、Ti^{4+}、Sn^{4+}、Ce^{4+}、WO_4^{2-}、VO_3^-、Fe^{3+}、Ga^{3+}、U^{4+}	与 Al^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Mn^{2+}、UO_2^{2+}、Cr^{3+} 分离 参见表 2.2-12

铜试剂对于8-羟基喹啉、铜铁试剂等常用有机试剂，它们对某些组分进行分离的具体条件分别列于以下的表 2.2-10、表 2.2-11、表 2.2-12。

表 2.2-10　铜试剂对某些元素的沉淀条件

离子	介质								沉淀颜色	备注
	体系 pH 值				HCl 浓度					
	8 ~ 9	5 ~ 6	3	1.5	5%	10%	1 + 1	浓		
Ag^+	+	+	+	+	±	±	–	–	白色	
Hg^{2+}	+	+	+	+	+	+	±	–	白色	
Pb^{2+}	+	+	+	+	±	±	–	–	白色	
Bi^{3+}	+	+	+	+	+	±	–	–	绿色	
Cu^{2+}	+	+	+	+	+	+	±	–	棕色	
Cd^{2+}	+	+	+	+	±	±	–	–	白色	
As^{3+}	–	–	+	+	+	±	–	–	白色	
Sb^{3+}	–	+	+	+	+	±	–	–	白色	
Sn^{2+}	+	+	+	+	+	+	±	–	白色	
MoO_4^{2-}	–	–	+	+	±	±	±	–	玫瑰色	在 5% 或 10% 及（1 + 1）盐酸中出现不浑浊的浅色
SeO_3^{2-}	–	–	+	+	+	+	±	–	白色	
TeO_3^{2-}	–	–	+	+	+	+	±	–	黄色	
Fe^{3+}	–	+	+	+	±	±	±	–	棕色	（1 + 1）盐酸中出现不浑浊的浅色
Mn^{2+}	–	+	+	±	–	–	–	–	玫瑰色	pH = 3 时的稳定性比 pH = 5 时差
Ni^{2+}	+	+	+	+	+	+	+	–	黄绿色	
Co^{2+}	+	+	+	+	+	+	–	±	黄绿色	在浓盐酸中静止时出现浑浊
Zn^{2+}	–	+	+	+	–	–	–	–	白色	
Tl^{3+}	+	+	+	±	–	–	–	–	白色	在 pH = 1.5 静止时出现少量浑浊，pH = 5 ~ 6 时稳定性最高
In^{3+}	+	+	+	+	±	±	–	–	白色	
Ga^{3+}	–	+	+	+	–	–	–	–	白色	
VO_3^-	–	–	+	+	+	+	±	–	黄色	在 5% 和 10% 盐酸时的混浊程度比 pH = 1.5 时少

注：表中“+”表示发生浑浊；“–”表示无浑浊；“±”表示有轻微浑浊，几分钟后即消失。



表 2.2-11　8-羟基喹啉沉淀的 pH① 值

金属离子	不析出沉淀时的 pH 值	定量沉淀的 pH 值	金属离子	不析出沉淀时的 pH 值	定量沉淀的 pH 值
Al^{3+}②③	<2.3，>12.0	4.2~9.8	Mn^{2+}③	<4.3	5.9~10.0
Ba^{2+}	—	NH_3 介质	MoO_4^{2-}	—	3.6~7.3
Be^{2+}	<6.3	8.0~8.4	Ni^{2+}	<2.8	4.3~14.0
Bi^{3+}②	<3.5，>12.9	5.4~10.5	Pb^{2+}③	<4.8	8.4~12.3
Ca^{2+}	<6.1	9.2~13（氨介质）	Pd^{2+}③	—	约 3.5~8.5
Cd^{2+}	<4.0	5.4~14.0	Sb^{3+}	—	>1.5
Co^{2+}	<2.8	4.4~11.6	Sn^{2+}	—	氨介质
Cr^{3+}	—	氨介质	Sr^{2+}	—	氨介质
Cu^{2+}③	<2.2	5.3~14.0	Th^{4+}②③	3.1	4.4~8.8
Fe^{3+}③	<2.4	2.8~11.2	Ti^{4+}②	<3.5，>12.0	4.8~8.5
Ga^{3+}③	—	6.0~8.0	UO_2^{2+}②③	<3.1，>12.1	5.7~9.8
Gd^{2+}③	<4.0	5.4~14.0	VO_3^-②	<1.1，>7.3	2.7~6.1
In^{3+}	—	4~8	WO_4^{2-}③	—	5.0~5.7
La^{3+}	—	6	Zn^{2+}	<2.8	4.6~13.4
Mg^{2+}③	<6.7	9.4~12.7	Zr^{4+}	—	≈5

① 被沉淀离子的浓度为（0.01~1）mol/L；
② 在碱性介质中不能析出沉淀的最低 pH 值为：Al^{3+} 12.0、Bi^{3+} 12.9、Ti^{4+} 12.0、UO_2^{2+} 12.1、VO_3^- 7.3；
③ 沉淀具有一定组成并且稳定。

表 2.2-12　铜铁试剂对金属离子的沉淀作用

离子	形成沉淀的 pH 值	水中的溶解度（18℃）/mg·L⁻¹
Ag^+	中性	100
Al^{3+}	中性至弱酸性，2~5，5.5~5.7	0.9
$As^{3+,5+}$	—	>150
Bi^{3+}	酸性（HCl，H_2SO_4）、H_2SO_4（1+9）、HCl（1+9）	8.4
Cd^{2+}	中性	40
$Ce^{3+,4+}$	H_2SO_4（1+9），弱酸性，5.5~5.7	
Co^{2+}	中性至乙酸酸性	77
Cr^{3+}	中性至乙酸酸性	>150
Cu^{2+}	H_2SO_4（1+9）	0.7
Fe^{2+}	弱酸性	
Fe^{3+}	HCl（1+4）、H_2SO_4（1+4）、H_2SO_4（1+9），5.5~5.7	0.02
Hf^{4+}	1.2 mol/L HCl、H_2SO_4（1+9），5.5~5.7	
Mn^{2+}	中性	>150
MoO_4^{2-}	酸性，HCl（1+9）、H_2SO_4（1+9）	
Nb^{5+}	H_2SO_4（1+9）、HCl（1+4），4.5~5.5、5.5~5.7	
Ni^{2+}	中性	52
Pb^{2+}	中性至乙酸酸性	25
Sb^{3+}	1.2 mol/L HCl、H_2SO_4（1+9）	
Sb^{5+}	—	>150
Sn^{2+}	1.5 mol/L 酸至弱酸性，5.5~5.7	4.7
Sn^{4+}	稀无机酸、1.5 mol/L 酸、弱酸性	2.4
Ta^{5+}	5.5~5.7，HCl（1+4）、H_2SO_4（1+9）	
$Ti^{3+,4+}$	5.5~5.7	
Ti^{3+}	H_2SO_4（1+9），酸性	
V^{4+}	5.5~5.7	
Zn^{2+}	中性	32
Zr^{4+}	H_2SO_4（1+19 至 2+3），5.5~5.7	
稀土元素离子	弱酸性	

表 2.2-13 则介绍了一些利用小体积沉淀法进行沉淀分离的例子，其中包括无机沉淀剂和有机沉淀剂。

表 2.2-13　小体积沉淀分离的应用

沉淀剂	沉淀条件	溶液中被沉淀的元素	溶液中不被沉淀的元素
氢氧化铵-氯化铵	小体积沉淀	Al、Cr、Fe、Mn①、Hg、Pb、Bi、Ti、Zr、U、Si、Sb、As、Sn	Ni、Co、Zn、Cu、Ag、Cd、V、W、Mo、Ca、Sr、Ba、Ge、Ga、Mg
氢氧化钠-氯化钠	小体积沉淀	Fe、Mn、Co、Ni、Ti、Zr、Th、Re、Cu、Ag、Cd、Hg、Bi、U、In	Al、Cr、Zn、Pb、Sb、Sn、P、V、Ge、Ga、W、Mo、Be
六次甲基四胺-铜试剂	小体积沉淀	Cu、Ag、Cd、Hg、Pb、Bi、Co、Zn、U、Fe、Ti、Zr、Cr、Al、Mn、In、Tl、Sb、Ni、Sn	Mo、V、Ca、Sr、Ba、Mg

① 有氧化剂时沉淀完全。

2.1.3　共沉淀分离富集

进行微量组分的分离时，往往由于其浓度甚小而难于定量析出。这时，可以加入共沉淀剂（也称载体），将微量组分共沉淀于载体上载带下来，再进行处理，达到分离和富集的目的。这种方法称为共沉淀分离法，所用的共沉淀剂也分为无机共沉淀剂和有机共沉淀剂。表 2.2-14 列出了共沉淀分离中常用的一些共沉淀剂（载体）及被共沉淀的元素。



表 2.2-14 共沉淀分离中常用的载体及被共沉淀的元素

载体	共沉淀的元素
HgS	Zn、Ga、Ge、Ag、Cd、In、Tl、Pb、Bi
CuS	Zn、Ga、Ge、Ag、Cd、In、Tl、Pb、Bi、Te、Rh、Pd、Sn、Sb、Pt、Au、Hg
CdS	Fe、Cu、Hg
Al (OH)$_3$ 或 Fe (OH)$_3$	Be、P、Ti、V、Cr、F、Co、Ni、Zn、Ga、Ge、Ir、Nb、Mo、Ra、Rh、Sn、La、Eu、Hf、W、Zr、Pt、Bi、U、Sb
MnO_2	Al、Cr、Fe、In、Sb、Sn、Au
Te	Au、Ag、Pt、Pd、Hg
Th (C_2O_4)$_2$	稀土
甲基紫-SCN^-	Cu、Zn、Mo、U
甲基紫-单宁	Ba、Ti、Sn、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、W
8-羟基喹啉-β-萘酚	Ag、Cd、Co、Ni
双硫腙-2，4-二硝基苯胺	Cu、Ag、Au、Zn、Pb、Ni

无机共沉淀剂中，氢氧化物和硫化物是常用的载体，因为这些沉淀的比表面大，吸附能力强，能将微量重金属的氢氧化物或硫化物定量地共沉淀下来。但氢氧化物和硫化物的选择性不高，还容易影响下一步的测定。而采用混晶共沉淀则选择性会好些。

有机共沉淀剂的应用比较多。其选择性高、分离效果好，而且灼烧后可以挥发除去，被共沉淀下来的组分则留在残渣中，可以用酸或其他溶剂溶解后进行测定。例如，Ni^{2+}与丁二酮肟在氨性溶液中能生成难溶螯合物，但在 Ni^{2+} 含量低微时不能单独析出。若加入丁二酮肟二烷酯的乙醇溶液，由于丁二酮肟二烷酯难溶于水，故在水溶液中析出而将微量的镍-丁二酮肟螯合物带下来。这类共沉淀剂与被测组分和沉淀剂都不发生反应，而不能与丁二酮肟生成难溶螯合物的其它离子也不会被载带共沉淀，因此，沉淀沾污少、选择性高。

在含有微量 Zn^{2+} 的弱酸性溶液中，加入 NH_4SCN 使生成 Zn $(SCN)_4^{2-}$ 络离子，再滴加甲基紫，则甲基紫阳离子与 Zn $(SCN)_4^{2-}$ 络阴离子缔合形成难溶的三元络合物。甲基紫本身也与 SCN^- 形成难溶化合物，可以将此三元络合物定量地载带下来。

共沉淀分离富集的实例很多，表 2.2-15 给出了一些例子。

表 2.2-15 通过共沉淀进行分离富集的示例

测定元素	体系基质	共沉淀载体	备注
Al	银	La (OH)$_3$	
	铬	Cr (OH)$_3$	
	钨	Cu/8-羟基喹啉	
Sb		$MnO_2 \cdot xH_2O$	在热的酸性溶液中，$MnO_4^- + Mn^{2+}$

续表 2.2-15

测定元素	体系基质	共沉淀载体	备注
As	铅	$MnO_2 \cdot xH_2O$	0.03 ~ 0.5 mol/L HNO_3 溶液
	铁和钢	$MnO_2 \cdot xH_2O$	HNO_3 或 $HClO_4$ 溶液
	铜	$MgNH_4PO_4$ 或磷酸钙	
Au	铜、铁	Hg_2^{2+} 的氯化物	HCl 溶液
Bi	铜和镍	水合 MnO_2	稀(0.1 mol/L) HNO_3，H_2SO_4 和 $HClO_4$ 溶液
	铜、铅	水合 MnO_2	<0.07 mol/L HNO_3 溶液
	铜	La (OH)$_3$	pH = 9 ~ 10，氨沉积
	铅	Mg (OH)$_2$	有 EDTA 存在的 Mg-NaOH 溶液
Ca	钢	Ce (Ⅲ) 氟化物	
Ce	铸铁	水合 MnO_2	约 1 mol/L HNO_3
Cr		Al 或 Sr 的磷酸盐	pH = 4 ~ 10 用于 Cr (Ⅲ)
Co		Al (Ⅲ) 及 In (Ⅲ)	8-羟基喹啉 + 单宁 + 硫萘剂
Cu		Al (Ⅲ) 及 In (Ⅲ)	8-羟基喹啉 + 单宁 + 硫萘剂
	锌	Sb 的硫化物	H_2S
Fe		La (OH)$_3$ 或 Al (OH)$_3$	pH = 6.5 ~ 8.5，氨水；过量氨将 Cu 及 Ni 保持于水中
		Al 或 Sr 的磷酸盐	pH = 4 ~ 10
	铅	Mg (OH)$_2$	有 EDTA 存在的 Mg-NaOH 溶液
	钨	Cu/8-羟基喹啉	
Ga		Fe (OH)$_3$	用 NaOH，pH = 6 ~ 8
	铝、锌	水合 MnO_2	pH = 1.5
Hg		$[(HgI_4^{2-}) \cdot 2CV^+ + (CV^+ \cdot I^-)]$	碘化汞络合物 HgI_4^{2-} 与过量的结晶紫碘化物 ($CV^+ \cdot I^-$) 共同沉淀
Mg	镍	CaF_2 或 $Ca_3(AsO_4)_2$	
	钨	Cu/8-羟基喹啉	
Mn	铝	Zr (OH)$_4$	pH > 10
		Al 或 Sr 的磷酸盐	pH = 4 ~ 10
	钨	Cu/8-羟基喹啉	
Mo	铜	水合 MnO_2	0.016 mol/L HNO_3
		Fe (OH)$_3$	pH = 4
		Al (Ⅲ) 及 In (Ⅲ)	8-羟基喹啉 + 单宁 + 硫萘剂



续表 2.2-15

测定元素	体系基质	共沉淀载体	备注
Nb	稀 HCl 溶液	W 作为收集剂；用硫化钠及单宁沉积	
	Mo，W	Zr（OH）$_4$	
Pd		CuS	pH = 3，柠檬酸盐存在时
	镍	水合 MnO_2	0.008 ~ 0.1 mol/L HNO_3 或 $HClO_4$ 溶液
	Cu，Ni，Zn	水合 MnO_2	
	碱金属	用 $SnCl_2$ 还原碲酸盐成 Te	
		Fe（OH）$_3$	沉积成 PdO_2
Pd，Pt		Se（Ⅳ）或 Te（Ⅳ）	含有 $SnCl_2$ 的 HCl 溶液
Si	铝	Zr（OH）$_4$	pH > 10
Tl		水合 MnO_2，Fe（OH）$_3$，Zr（OH）$_4$，Mg（OH）$_2$	氨的水溶液 + H_2O_2
Th	磷酸盐	Fe（OH）$_3$ 或 Al（OH）$_3$	pH = 3.3
	除镧系元素外大多数元素	草酸钙或镧系元素	在 < 0.5 mol/L HCl 中的草酸
Sn	Al，Mg，Zn 合金；Cu 及 Pb	CuS	硫代乙酰胺在 1:10 的 H_2SO_4 溶液中
	Al 及 Cu 合金	水合 MnO_2	
	钢	Be（OH）$_2$	EDTA 存在
	镍	水合 MnO_2	< 1.2 mol/L HNO_3 溶液
	铅及其合金	水合 MnO_2	0.5 ~ 1.5 mol/L HCl
Ti	V，Mo 及 W	少量 Fe（OH）$_3$	热 1 mol/L NaOH
	铝	Zr（OH）$_4$	pH > 10
	Ni，Co，Cr，U（Ⅵ）及 P	Fe（Ⅲ）或 Zr（Ⅳ）	铜铁灵
W	硅酸盐	水合 MnO_2	
U		Fe（Ⅱ）或 Al 的磷酸盐	乙酸 - 乙酸盐缓冲液
		$BaSO_4$	U（Ⅳ）
Zn		Cu（Ⅱ）及 H_2S	pH = 3.3，柠檬酸盐介质
		Al 或 Sr 的磷酸盐	pH = 4 ~ 10
	铝	Zr（OH）$_4$	pH > 10
Zr	硅酸盐岩石	Ti 的氢氧化物	
		Fe（Ⅲ）	铜铁试剂

2.2 萃取分离

萃取分离一般指溶剂萃取分离法，即把被分离组分从一个液相（通常为水相）转移到互不混溶的另一个液相（通常为有机相）中去，从而与水相中其他组分分离。利用组分在各相中的分配不同，可以萃取分离出某一组分，也可选择性地富集浓缩痕量组分。由于溶剂萃取是在二个液相中进行的，所以亦称液 - 液萃取分离。

在水溶液中，无机离子通常以水合离子等形式存在，具有亲水性；而有机化合物多数是难溶于水而易溶于有机溶剂的，具有疏水性。要使物质从水相转移到有机相去，就必须设法使它由亲水性转化为疏水性，将离子所带的电荷中和，将原有的亲水基团置换成疏水基团。这可以通过加入萃取剂来实现。萃取剂大多是疏水的，被直接配制于构成有机相的萃取溶剂中。萃取溶剂有时也参与萃取反应，或者本身即为萃取剂。

完成萃取之后，还可以再换用合适的水相溶剂，改变已被萃取物质的疏水性使其回到水相中，进一步达到与其它组分之间的分离。这就是反萃取。

例如在 pH = 8 ~ 9 的氨性溶液中，镍以亲水的镍氨络离子形式存在。加入萃取剂丁二酮肟后，形成疏水的镍 - 丁二酮肟螯合物 Ni（$C_4H_7O_2N_2$）$_2$，进入 $CHCl_3$ 有机相。而在盐酸溶液中，镍不能与丁二酮肟形成螯合物，因此，可以换用盐酸溶液，从含有 Ni（$C_4H_7O_2N_2$）$_2$ 的 $CHCl_3$ 相中，将镍反萃取到水相中。

萃取所需仪器设备简单，操作简易快速，还可在萃取后直接用光度法、极谱法等方法进行测定，应用十分广泛。

2.2.1 分配系数、分配比和萃取百分率

用有机溶剂从水溶液中萃取组分 A 时，A 在两相之间有一定的分配关系。如果组分 A 在水相和有机相中的存在形式同为 A，其活度分别以 $\alpha_水$ 和 $\alpha_有$ 表示，则分配系数 K_D 为：

$$K_D = \frac{\alpha_有}{\alpha_水} \tag{2.2-4}$$

在一定的温度条件下，K_D 是常数。如果忽略离子强度的影响，式（2.2-4）可用相应的浓度来表示，则有

$$K_D = \frac{[A]_有}{[A]_水} \tag{2.2-5}$$

萃取体系是个复杂体系，同时伴随有离解、缔合和络合等多种过程，待萃取组分在水相和有机相中将以多种形式存在，而每一种存在形式都有其分配系数。因此，在萃取分离中，更受关注的是组分在有机相中的总浓度 $C_有$ 和在水相中的总浓度 $C_水$ 之比，即分配比 D

$$D = \frac{C_有}{C_水} \tag{2.2-6}$$

用实验方法分别测得两相中组分 A 的总浓度，即可得到 D。分配比 D 的大小除了与一些常数有关外，还与酸度、待萃取组分的浓度等因素有关。只有当溶质在两相中都以同一种形式存在时，D 才等于 K_D，在一定温度下为一常数。

萃取分离的效率可以用萃取百分率 E 来衡量。E 和分配比 D 的关系如下

$$E = \frac{\text{被萃取物质在有机相中的总量}}{\text{被萃取物质在两相中的总量}} \times 100\%$$

$$= \frac{C_有 V_有}{C_有 V_有 + C_水 V_水} \times 100\%$$

$$= \frac{D}{D + \frac{V_水}{V_有}} \times 100\% \tag{2.2-7}$$

式中，$V_水$、$V_有$ 分别为水相和有机相的体积，$V_水/V_有$ 又称



相比。

可见，被萃取物质的分配比 D 越大，则萃取百分率越高。若等体积萃取，即相比为1时，有

$$E = \frac{D}{D+1} \times 100\% \qquad (2.2\text{-}8)$$

如果分配比 $D>9$，一次萃取的萃取百分率就在90%以上。若要求一次萃取的萃取率达到99.9%，D 必须大于999。

在实际的分析工作中常采取多次萃取的方法，以提高萃取效率。设 C_0 为萃取前待萃取物质在水相中的浓度，C_1 为经一次萃取后水相中剩余的被萃取物质的浓度，则

$$C_1 = C_0\left(\frac{V_{水}/V_{有}}{D + V_{水}/V_{有}}\right) \qquad (2.2\text{-}9)$$

当用同样体积 $V_{有}$ 的有机溶剂萃取 n 次，假设 D 值不变，水相中待萃取物质的剩余浓度为 C_n，则

$$C_n = C_0\left(\frac{V_{水}/V_{有}}{D + V_{水}/V_{有}}\right)^n \qquad (2.2\text{-}10)$$

经过 n 次萃取后的总萃取率 E 可表示为

$$E = \left(1 - \frac{C_n V_{水}}{C_0 V_{水}}\right) \times 100\%$$

$$= \left[1 - \left(\frac{V_{水}/V_{有}}{D + V_{水}/V_{有}}\right)^n\right] \times 100\% \qquad (2.2\text{-}11)$$

可见，使用同样量的萃取剂，多次萃取比一次萃取的效率高。若分配比D值适当，可以利用多次萃取达到定量萃取分离的目的。

为了衡量萃取对不同组分的分离效果，引进分离因素 β。分离因素 β 表示在同一萃取体系、同一萃取条件下两种被分离元素分配比的比值。若A为易萃取元素，B为难萃取元素，则

$$\beta = \frac{D_A}{D_B} \qquad (2.2\text{-}12)$$

β 值越大，表示两种元素分离效率越高，萃取的选择性越好。

表2.2-16给出了一些常用萃取溶剂的性质。

表 2.2-16 常用萃取溶剂的性质

溶剂	溶解度（20℃）/%（质量分数）		密度（20℃）/g·mL⁻¹	沸点/℃	闪点/℃	黏度/mN·s·m⁻²	介电常数
	溶剂在水中	水在溶剂中					
丙酮	可溶解	可溶解	0.791	56.5	-18	0.318（20）	20.7（25）
乙酰丙酮	0.125		0.972（25）	140.6	40	0.6（20）	25.7（20）
苯	0.18（25）	0.06（25）	0.878	80.1	-11	0.649（20）	2.27（25）
正丁醇	7.8	20.0	0.810	117.7	35	2.948（20）	17.8（20）
乙酸丁酯	1.0	1.37	0.881	126.1	37	0.734（20）	5.0（20）
四氯化碳	0.08（25）	0.09（25）	1.589（25）	76.7	—	0.965（20）	2.24（20）
氯仿	0.80	0.97	1.484	61.7	—	0.596（15）	4.81（20）
环己烷	0.01	0.01	0.779	80.7	-11	0.980（20）	2.02（25）
二丁基醚	0.77	0.3	0.769	142.4	25	0.602（30）	3.06（25）
1，2-二氯乙烷	0.87		1.253	83.5	15	0.887（15）	10.65（20）
2，2′-二氯乙醚	1.02		1.222	178.5	55	2.41（20）	21.2（20）
乙醚	7.4	1.26	0.713	34.6	-40	0.245（20）	4.33（20）
二异丙基醚	0.90	0.60	0.723	68.4	-12	0.379（25）	3.88（25）
乙酸乙酯	8.6	3.1	0.901	77.1	-3	4.26（25）	6.11（20）
庚烷	0.002		0.684	98.4	-4	0.416（20）	1.92（20）
己烷	0.014		0.659	68.7	-23	0.313（20）	1.89（20）
正己醇	0.70		0.819	157.5	60	3.87（30）	13.3（25）
异辛烷	0.0005		0.692	99.2	-7	0.502（20）	1.94（20）
2-甲基-1-丁醇	2.3	9.1	0.816	128	50	5.50（20）	14.7（25）
甲基异丁基酮	1.7（25）	1.9（25）	0.801	115.7	13	0.585（20）	13.11（20）
4-甲基-2-戊醇	1.6	6.4	0.808	131.7	41	4.07（25）	13.3（20）
2-甲基-1-丙醇	8.5	16.4	0.802	107.9	39	2.88（30）	17.9（25）
硝基苯	0.21	0.22	1.205（15）	210.8	87	2.16（15）	34.8（25）
正戊醇	2.7（22）		0.815	137.8	33	2.99（20）	16.9（20）
四氢呋喃	可溶解	可溶解	0.889	66	-17	0.55（20）	7.58（25）
甲苯	0.05	0.06	0.866	110.6	4	0.62（15）	2.38（20）
磷酸三丁酯	0.6		0.972	178①	146	3.39（25）	7.96（30）

注：表中数据后括号内的数字为温度值（℃）。表示溶剂的黏度、介电常数等数据是在该温度下测定的。

① 标记值为2 933 Pa（即22 mmHg）时测得值。

2.2.2　溶剂萃取体系的主要类型

按照萃取过程中金属离子与萃取剂结合方式的不同，溶剂萃取体系可以分为螯合物萃取、离子缔合物萃取、中性络合物萃取及大环多元醚化合物萃取等类型。

（1）螯合物萃取

待萃取组分与螯合剂生成微溶的螯合物。螯合剂为有机弱酸或弱碱以及它们的盐类。以有机弱酸（HA）螯合剂为例，一般具有两种官能团：酸性基团（—COOH、—OH、—SO_3H、═NOH 等）和配位基团（—NH_2、═O、═NOH 等），金属阳离子置换出酸性基团中的 H^+，同时与配位基团形成配位键。这些螯合物难溶于水，易溶于 $CHCl_3$、CCl_4、C_6H_6 等有机溶剂中而被萃取。

最常用的螯合剂有 8-羟基喹啉、铜铁试剂、双硫腙（二苯硫代卡巴腙）、二乙基二硫代氨基甲酸盐和 *N*-苯甲酰-*N*-苯基羟胺等，它们能与许多金属离子生成螯合物，可用 $CHCl_3$ 萃取。例如，乙酰丙酮 $(CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3)$ 能与 Al^{3+}、Cu^{2+}、Co^{2+} 等金属离子螯合，双硫腙 $\left(\begin{matrix}C_6H_6-NH-NH\\C_6H_6-N=N\end{matrix}\!\!>C=S\right)$ 可与 Zn^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}、Cd^{2+} 等许多金属离子螯合，均可用 $CHCl_3$、CCl_4 等溶剂萃取。

用螯合剂萃取水相中的金属离子时，存在着以下萃取平衡关系

$$M^{n+}_{(水)} + nHA_{(有)} \rightleftharpoons MA_{n(有)} + nH^+_{(水)}$$

水相中的金属离子 M^{n+} 和有机相中的螯合剂反应，形成螯合物 MA_n，溶解在有机相中。该萃取平衡的反应平衡常数 K 为

$$K = \frac{[MA_n]_{(有)}\ [H^+]^n_{(水)}}{[M^{n+}]_{(水)}\ [HA]^n_{(有)}} = K_{D(MA_n)} K_{MA_n} \left(\frac{K_{HA}}{K_{D(HA)}} \right)^n \tag{2.2-13}$$

式中，$K_{D(HA)}$ 为螯合剂 HA 在两相的分配系数；K_{HA} 为螯合剂 HA 在水相中的离解平衡常数；K_{MA_n} 为水相中 M^{n+} 和 A^- 生成螯合物 MA_n 的稳定常数；$K_{D(MA_n)}$ 为螯合物 MA_n 在两相的分配系数。

假定在有机相中金属离子全部以螯合物 MA_n 形式存在，不离解也不缔合，在水相中金属离子仅以 M^{n+} 形式存在，不发生其他络合、水解、聚合等反应，而且水相中 $[MA_n]$ 很小，可忽略不计，则被萃取金属元素的萃取分配比 D 为

$$D = \frac{[MA_n]_{(有)}}{[M^{n+}]_{(水)}} \tag{2.2-14}$$

$$K = D\frac{[H^+]^n_{(水)}}{[HA]^n_{(有)}} \tag{2.2-15}$$

所以

$$D = K\frac{[HA]^n_{(有)}}{[H^+]^n_{(水)}} = K_{D(MA_n)} K_{MA_n} \left(\frac{K_{HA}}{K_{D(HA)}} \right)^n \frac{[HA]^n_{(有)}}{[H^+]^n_{(水)}} \tag{2.2-16}$$

根据这一关系式可知，螯合物萃取的分配比 D 有如下一些规律。

① 分配比 D 与 K 值成正比。即就要求螯合剂 HA 的 K_{HA} 要大；生成的螯合物 MA_n 要稳定，即 K_{MA_n} 要大；MA_n 的分配系数 $K_{D(MA_n)}$ 要大；而螯合剂 HA 本身的分配系数 $K_{D(HA)}$ 要小。

② 分配比 D 与螯合剂在有机相中浓度的 n 次方成正比，故增大螯合剂的浓度可以提高萃取百分率。

③ 分配比 D 与 $[H^+]^n_{(水)}$ 成反比，所以在金属离子不发生水解的范围内，提高 pH 值有利于萃取。

若螯合剂和有机溶剂体系确定，螯合剂浓度 [HA] 也维持恒定，而 $K_{D(HA)}$、K_{HA}、K_{MA_n}、$K_{D(MA_n)}$ 均为常数，则设 K' 值为 $K_{D(MA_n)} K_{MA_n}\ (\frac{K_{HA}}{K_{D(HA)}})^n\ [HA]^n_{(有)}$ 时，有

$$D = K'\frac{1}{[H^+]^n_{(水)}}$$

$$\lg D = \lg K' + n\text{pH} \tag{2.2-17}$$

可见，分配比 D 与 pH 有着密切关系，pH 每增加一个单位，D 就要增加 10^n 倍。这里 n 是金属离子的价数。图 2.2-1 列出了三种不同价态金属离子的萃取曲线，即萃取率 E-pH 曲线。金属离子的价数越高，萃取曲线上升越陡。

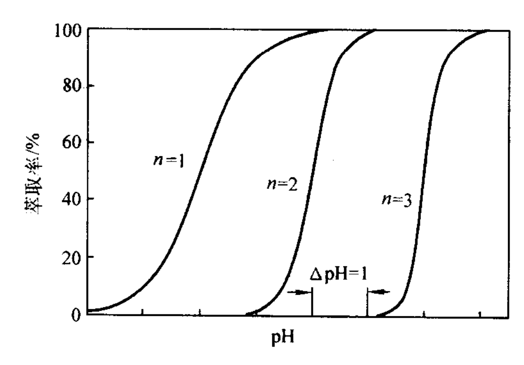


图 2.2-1　金属螯合物的萃取曲线
（n 为金属离子的价数）

金属离子的萃取平衡常数 K 值越大，开始被萃取的 pH 值越小，即允许酸度越高。对两种不同金属离子的螯合物 A 和 B，有可能通过控制溶液的 pH 值，使 A 定量萃取而 B 基本不被萃取，达到定量分离的目的。例如，利用 8-羟基喹啉-$CHCl_3$ 溶液，可以萃取 Ga^{3+} 及 Al^{3+}，但 Ga^{3+} 的分配比要比 Al^{3+} 大得多，能够在较高酸度下被萃取，所以，通过控制水相酸度在 pH = 2.6 左右，可定量萃取痕量 Ga^{3+}，而与 10^5 倍的 Al^{3+} 分离。

螯合剂与各种金属离子形成螯合物而被萃取的能力不同，通常，用萃取率 E 为 50%（即 $D = 1$，$V_{水}/V_{有} = 1$）时的 pH 值来衡量，称为 $pH_{1/2}$，这是萃取过程的一个特征参数。金属离子之间 $pH_{1/2}$ 的差值是彼此分离难易程度的标志，差值越大，分离就越容易实现。例如三价金属离子间的 $pH_{1/2}$ 至少要相差两个 pH 单位以上，才能使之分离完全。而当金属离子的 $pH_{1/2}$ 值比较接近时，仅仅采用调节 pH 的方法难以萃取分离。此时，可配合应用络合掩蔽剂，或改用其他更合适的萃取剂及萃取溶剂。

表 2.2-17 列出了一些常用的螯合物萃取体系示例。

表 2.2-17　某些用于元素分离的螯合物萃取体系

元素	完全萃取时的 pH 值						其他试剂
	APDC	铜铁灵	OX	NaDDTC	TTA	AA	
Ag			3 ~ 6① 8 ~ 9②	5 ~ 11②			DDDC
Al		4 ~ 6①	5 ~ 6① 4.5 ~ 10②		5 ~ 6①	4 ~ 9③ (80%)	
As	2 ~ 6①			6.5 ~ 8②			DDDC
Bi		2 ~ 12②	2.5 ~ 11②	5 ~ 11②	2 ~ 5③		DDDC
Cd	1 ~ 6①		5 ~ 9②	5 ~ 11②			DDDC
Co	2 ~ 4①	5 ~ 12②	5 ~ 6① 4.5 ~ 10.5②	4① 5 ~ 11②	7 ~ 9①		DDDC

续表 2.2-17

元素	完全萃取时的 pH 值						其他试剂
	APDC	铜铁灵	OX	NaDDTC	TTA	AA	
Cr	3~9①			4~6①			
Cu	0.1~8①	2~7①	2~12②	4~6① 5~11②	3~6①	4~10③ (80~90%)	DDDC
Fe	2~5①	0~12①	6① 2~10②	4① 5~9.5②	2~5①	2.2~8.2③	
Ga		1.5~6②	2~12①②		5~7③		
Hg	2~4①	2~5②	3~7②	5~11②			
In		2.5~8②	4~10①② 3~11②	4~9②	4~6①		
Mg			8.5①②(90%)				
Mn (Ⅱ)	2~4①	7①	7①②(90%)	4①			
Mo	3~4①	0~1.5①②	2~3① 1~5.5②				
Ni	2~4①	7①	6① 5~8.5②	4① 5~11②	6~8②		DMG②
Pb	0.1~6①	3~9①②	6① 6~10②	4① 5~11②	5~7①		
Pd				5~11②			DMG②
Sb		1.5~8②		5~9②			
Sn		1.5 mol/L H^+②③		5~5.5②		6③(75%)	
Ti			2.5~9②	5~9①②			
V	1~2①	0~2①②	2~4①②③	4~6② 5~5.5②			
Zn	2~6①		3.6①(90%)	5~11②			
稀土元素			7~10②	3~5①			

注：APDC：吡咯烷二硫代氨基甲酸铵；
铜铁灵：*N*-亚硝基-β-苯胲铵；
OX（喔星）：8-羟基喹啉；
NaDDTC：二乙基二硫代氨基甲酸钠；
TTA：2-噻吩甲酰三氟丙酮；
AA：乙酰丙酮；
DDDC：二乙胺二乙基二硫代氨基甲酸酯；
DMG：丁二酮肟。
① 萃取溶剂为甲基异丁基酮（MIBK），或以乙酸戊酯替代；
②萃取溶剂为氯仿或 CCl_4；
③萃取溶剂为苯。

（2）离子缔合物萃取

这类萃取剂主要是含氧或含氮等第Ⅵ及第Ⅴ族元素的有机化合物，例如醚类和胺类等。在酸性溶液中，它们能与 H^+ 结合，形成大体积的阳离子如"鎓"离子和有机铵离子等，而被萃取物通常是金属络阴离子，两者通过静电引力结合形成电中性的离子缔合物。有时有机溶剂的分子也参与缔合物中，形成溶剂化的分子后被萃取，如：在6 mol/L HCl 中用乙醚萃取三价铁离子时，萃取剂乙醚 $(C_2H_5)_2O$ 与水合氢离子作用，生成带正电荷的鎓离子 $(C_2H_5)_2OH^+$，而三价铁离子在形成络阴离子 $Fe[(C_2H_5)_2O]_2Cl_4^-$ 后，与鎓离子缔合形成离子对（鎓盐）$(C_2H_5)_2OH^+ \cdot Fe[(C_2H_5)_2O]_2Cl_4^-$，被萃取进入乙醚中。

离子缔合物萃取体系中常用的萃取剂有氯化四苯胂、乙醚、二异丙基醚等，以及甲基紫、结晶紫、罗丹明 B 等三苯甲烷类染料。所用溶剂有氯仿、苯、甲苯、二氯乙烷等。

在离子缔合物萃取体系中，多见一些金属离子在 Cl^- 存在下成为络阴离子，与萃取剂形成的大体积阳离子缔合而被萃取。表 2.2-18 对这类氯化物的萃取作了一些介绍。

表 2.2-18　氯化物的萃取

被萃取离子	水相	有机相	*E*/%
As^{3+}	11.4 mol/L HCl	二异戊醚	79.1
	11 mol/L HCl	苯	94
As^{5+}	6 mol/L HCl	乙酸乙酯	87.5
	(6.5~8.5) mol/L HCl	二异丙醚	99.5
Au^{3+}	10% HCl	乙酸乙酯	100
	6 mol/L HCl	乙醚	95
Co^{2+}	4.5 mol/L HCl	2-辛醇	9.1
	0.85 mol/L $CaCl_2$	2-辛醇	9.1
CrO_4^{2-} 或 $Cr_2O_7^{2-}$	3 mol/L HCl	甲基异丁基酮	100
	(1~3) mol/L HCl	甲基丙酮	>95
Fe^{3+}	(8~11) mol/L HCl	甲基丁酮 + 苯 (2:1)	99
	6 mol/L HCl	乙醚	99
	(7.75~8.0) mol/L HCl	二异丙醚	99.9
	9 mol/L HCl	β, β-二氯乙醚	99
	8 mol/L HCl	甲基戊酮	100
Ga^{3+}	8 mol/L HCl	乙醚	97
	8 mol/L HCl	二异丙醚	82
	12.1 mol/L HCl	二异戊醚	100
	3 mol/L HCl	磷酸三丁酯	99.9
Ge^{4+}	10.5 mol/L HCl	四氯化碳	99.5
	11 mol/L HCl	苯	99.6
Hg^{2+}	0.125 mol/L HCl	乙酸乙酯	80
	0.1 mol/L HCl	3 mol/L 三氯乙酸的乙酸丁酯溶液	82~89
In^{3+}	8 mol/L HCl	乙醚	23
MoO_4^{2-}	6 mol/L HCl	乙醚	80~90
	5 mol/L HCl	乙酸戊酯	99



续表 2.2-18

被萃取离子	水相	有机相	E/%
Nb^{5+}	11 mol/L HCl	二异丙酮	90
Ni^{2+}	0.85 mol/L HCl	2-辛醇	0.99
Pt^{2+}	3 mol/L HCl	乙醚	>95
Sb^{3+}	6 mol/L HCl	乙醚	6
	(6.5~8.5) mol/L HCl	二异丙醚	1.6
	11.9 mol/L HCl	二异戊醚	0
Sb^{5+}	11.1 mol/L HCl	二异戊醚	99
Te^{4+}	6 mol/L HCl	乙醚	34
Tl^{3+}	6 mol/L HCl	乙醚	90~95

（3）中性络合物萃取

以中性无机盐存在的被萃取物质与中性有机化合物相互结合，形成一种中性络合物而进入有机相，这类萃取过程称为中性络合物萃取。其中最重要的萃取剂是中性含磷化合物，它们的萃取官能团为 $\equiv P \longrightarrow O$，如磷酸三丁酯（TBP，即 $(C_4H_9O)_3P \rightarrow O$）、三正辛基氧化磷（TOPO，即 $(C_8H_{17})_3P \rightarrow O$）等。被萃取物是中性无机盐类，如 $UO_2(NO_3)_2$、$RE(NO_3)_3$（RE 为稀土元素）等。两者结合生成中性络合物，然后被萃取。

表 2.2-19 给出了利用磷酸三丁酯萃取一些元素的情况。

表 2.2-19　元素萃取的磷酸三丁酯体系

被萃取离子	水　相	有　机　相
Ag（Ⅰ）	1 mol/L HNO_3 + 2 mol/L $LiNO_3$	TBP + 丁醇（4 + 6）
	0.1 mol/L NaSCN + 各种酸	TBP（w = 100%）
Al（Ⅲ）	pH4 到 0.5 mol/L HCl + 1.6 ~ 3.2 mol/L $NaClO_4$	TBP（w = 100%）
Au（Ⅲ）	3 mol/L HCl + 2 mol/L LiCl（$MgCl_2$）	TBP + 甲苯（1 + 1）
Bi（Ⅲ）	稀 HNO_3 + KI	TBP（w = 100%）
Ca（Ⅱ）	10 g/L NaOH	TBP + CCl_4
Co（Ⅱ）	10 mol/L LiCl	TBP（w = 100%）
	8.5 mol/L HCl	TBP + 甲苯（3 + 2）
Cr（Ⅳ）	0.01 ~ 0.04 mol/L H_2SO_4	TBP + 苯（1 + 3）
Cu（Ⅱ）	6 mol/L HCl	TBP + 苯（1 + 1）
	pH2 ~ 8，20 g/L　KSCN	TBP（w = 100%）
Fe（Ⅲ）	pH1.5 ~ 2，KCNS	TBP + CCl_4（1 + 1）
	2 ~ 6 mol/L HCl	TBP（w = 100%）
Ga（Ⅲ）	6 mol/L HCl	TBP + CCl_4（3 + 97）
	4 mol/L HCl	TBP + 苯（甲苯）（1 + 3）

续表 2.2-19

被萃取离子	水　相	有　机　相
Ge（Ⅳ）	1.5 mol/L HCl	TBP（w = 100%）
Hg（Ⅱ）	稀 HNO_3 + KI	TBP（w = 100%）
In（Ⅲ）	6 mol/L HCl	TBP（w = 100%）
La（Ⅲ）	HNO_3 + 硝酸盐	TBP（w = 100%）
Mn（Ⅱ）	1 mol/L HCl + 2.5 mol/L $AlCl_3$	TBP + 二甲苯（2 + 3）
Mo（Ⅵ）	3.5 mol/L H_2SO_4，H_2O_2	TBP（w = 100%）
	6 mol/L HCl	TBP（w = 100%）
Nb（Ⅴ）	10 mol/L HCl	TBP + $CHCl_3$（2 + 98）
	7 mol/L HNO_3	TBP（w = 100%）
Pb（Ⅱ）	3 mol/L HCl + 2 $mol \cdot L^{-1}$ LiCl	TBP + 甲基异丁酮（3 + 7）
Pd（Ⅱ）	4 mol/L HCl + I^-	TBP + 己烷（3 + 17）
	0.5 ~ 2 mol/L HCl + SCN^-	TBP（w = 100%）
Pt（Ⅳ）	pH1，KSCN	TBP（w = 100%）
	I^-	TBP + 己烷（3 + 17）
Sb（Ⅴ）	>2 mol/L HCl + 1 mol/L $MgCl_2$	TBP + 甲苯（1 + 4）
Se（Ⅳ）	4 mol/L HCl + 2 mol/L $MgCl_2$	TBP + 甲苯（3 + 2）
Ta（Ⅴ）	0.5 ~ 2 mol/L HF + H_2SO_4	TBP（w = 100%）
	1 mol/L HF	TBP + 煤油（4 + 1）
Ti（Ⅳ）	5 mol/L HCl + 4 mol/L $MgCl_2$	TBP + 甲苯（3 + 2）
V（Ⅴ）	1 ~ 6 mol/L HCl	TBP + 苯（1 + 4）
W（Ⅵ）	8 mol/L HCl	TBP（w = 100%）
Zr（Ⅳ）	8 ~ 10 mol/L HCl	TBP + 煤油（1 + 19）
碱土金属	pH1，SCN^-，EDTA	TBP（w = 100%）

（4）大环多元醚化合物萃取

大环多元醚化合物是近年来发展的一类中性化合物，可与碱金属和碱土金属元素形成离子缔合物。金属离子与醚环上的带负电荷的杂原子之间由静电吸引而缔合，缔合物的稳定程度取决于金属离子的直径与醚环空穴的匹配性，所以具有良好的萃取选择性。而且大环多元醚还具有增溶性，其分子有着内侧亲水、外侧疏水的结构，内侧易与阳离子缔合，外侧易溶于相应的溶剂，为萃取分离提供了良好的条件。

实际上，有些萃取过程是几种萃取类型混合作用的，另外，还可以通过加入增溶剂等辅助试剂来提高萃取效果。

2.2.3　元素萃取体系示例

表 2.2-20 列出了若干元素的溶剂萃取体系，并分别列出了萃取时的有机相和水相组成。



表 2.2-20　若干元素的溶剂萃取体系

元　素	有　机　相	水　　相	相分离的元素
Al	0.01 mol/L 8-羟基喹啉/CHCm$_3$	pH＝4.5～5.0	碱土，Be，Cr（Ⅲ），Mg，镧系元素，Mn
	0.01 mol/L 8-羟基喹啉/$CHCl_3$	pH＝9，CN^-	Cu，Fe，Ni，Zn
Sb（Ⅲ），Sb（Ⅴ）	乙酸乙酯	1～2 mol/L HCl，草酸及柠檬酸	铜合金及锌；Cd，Fe，Ge，Pb，Sn，Te
Sb（Ⅲ）	$CHCl_3$	铜铁灵，1 mol/L HNO_3 或 H_2SO_4	Ag，Al，As，Ba，Be，Ca，Cd，Ce（Ⅲ），Co，Cr（Ⅲ），Ge，Mg，Mn，Ni，Pb，Pt，稀土元素，Sb（Ⅴ），Se（Ⅳ），Sr，Te（Ⅳ），Tl（Ⅰ），U（Ⅵ），Y，Zn
As（Ⅲ）	苯	10～12 mol/L HCl	B，Bi，Cu，Hg（Ⅱ），Sb（Ⅲ），Se（Ⅳ），Te（Ⅳ），Sn（Ⅳ）
	在 $CHCl_3$ 中的二乙基铵二乙基二硫代氨基甲酸盐	1～10 mol/L H_2SO_4	Cd，Fe（Ⅱ），Ni，Zn
As（Ⅴ）	CCl_4	14～17 mol/L H_2SO_4，0.067 mol/L KBr	
Ba	磷酸三丁酯	硫氰酸盐＋EDTA	镧系元素
	18-冠（醚）-6		Ca
	二苯并-24-冠醚-8		Sr
Be	在苯中的乙酰丙酮	pH＝4～5	碱土，磷酸盐
	乙酰丙酮	pH＝7～8＋EDTA	Al，Cu，Fe（Ⅲ），Zn
Bi	在 CCl_4 中的双硫腙	＞1 mol/L $HClO_4$ 或 HNO_3	Al，碱土，As，Cr（Ⅲ），Fe（Ⅲ），Ga，Ge，Ir，镧系元素，Mn，Mo，P，Rh，Ru，Sb（Ⅲ），Si，Ta，Ti，U，V，W，Zr
	$CHCl_3$	0.005 mol/L 铜铁灵，0.1 mol/L H_2SO_4 或 HNO_3	Al，Be，Cd，Co，Cr，Mg，Mn，Ni，U，Zn
B	亚甲基蓝与 $CHCl_3$ 或 1，2-二氯乙烷	0.01 mol/L 四氟硼酸离子	
Cd	二乙基二硫代氨基甲酸盐及 CCl_4	pH11，氰化物-酒石酸盐	Zn
Ce（Ⅳ）	MIBK	8～10 mol/L HNO_3	镧系元系
	在异辛烷中的 40% v/v 磷酸三丁酯	8～10 mol/L HNO_3	Fe，Ti
Cr（Ⅵ）	MIBK	0.02 mol/L H_2O_2；pH＝1.74，0℃	Hg，Mo（Ⅵ），V（Ⅴ）
Cr（Ⅲ）	在 CCl_4 中的季铵氯化物	硫氰酸盐	Co，Ni
Co	在 CCl_4 中的 0.05%双硫腙	0.02 mol/L 柠檬酸盐及 pH8.0	Cr，Fe（Ⅲ），Ti，V
	MIBK	5 mol/L NaSCN	Ni
	二乙基二硫代氨基甲酸盐及 CCl_4	pH＝6.5	Fe，Ca，P
Cu	0.05%双硫腙	0.1～0.2 mol/L HCl	As，Cd，Ga，Ge，Fe，Mg，Mn，Mo，Ni，P，Pb，Sb，Se，V，W，Zn，钢等
	新亚铜试剂		许多金属离子
Ga	MIBK	6～8 mol/L HCl	Ag，Al，碱土，Ba，Be，Bi，Ca，Cr（Ⅲ），Mg，Mn，Ni，Pb，Pd，Th，Tl（Ⅰ），稀土元素，Zr
	$CHCl_3$	铜铁灵，1 mol/L H_2SO_4	Al，Cr，镧系元素，Sc，U（Ⅵ），Zn



续表 2.2-20

元素	有机相	水相	相分离的元素
Ge	CCl_4	9 mol/L HCl	As（Ⅴ），Hg（Ⅱ），Sb，Se（Ⅳ），Sn（Ⅳ）
Au	二乙基醚	3～6 mol/L HCl	Cu，Ni，Pt（Ⅳ），Zn
	MIBK	6 mol/L HCl	Ir，Pd，Pt，Rh
In	二乙基醚	4～6 mol/L HBr	Zn
	二异丙基醚	1.5 mol/L HI	Al，Be，Ga，Fe（Ⅱ）
I（无机）	CCl_4，甲苯	水	
I（有机）	丁醇或异戊基醇－三甲基戊烷	酸化的水溶液	无机碘
Fe（Ⅲ）	MIBK 或 MIBK 及乙酸戊酯（1:1 或 2:1）	5.5～7 mol/L HCl	Ag，Al，Ba，Be，Bi，Ca，Cr（Ⅲ），碱金属，Mg，Mn，Ni，Pb，Pd，稀土元素，Th，Tl（Ⅰ），Zr
	磷酸三丁酯	硫氰酸盐	Al，Ni
镧系元素	在 $CHCl_3$ 中的丁酸	磺基水杨酸存在时，pH4.0～4.4	Al，Fe（Ⅲ），Mo，Nb，Sn，Ta，Ti，W，Zr
Pb	在 $CHCl_3$ 中的 1%二乙基二硫代氨基甲酸二乙基铵	1 mol/L HCl（pH 也是 3～4）；加入抗坏血酸以便还原 Fe（Ⅲ）	Al，Ca，Ce（Ⅲ），Cr（Ⅲ），Mg，Mn，P，Sb（Ⅴ），Ti，Tl，V（Ⅴ），U（Ⅵ），Zr
Mg	在四氢呋喃＋苯中的 2－噻吩甲酰三氟丙酮	pH9	碱金属
Mn（Ⅲ）	$CHCl_3$	二乙基二硫代氨基甲酸，pH＝3～6，用乙酸盐缓冲液反萃取，pH3.3	Be，Cd，Ce，Co，Ni，Pb，Ti，Zn
Hg	在 CCl_4 中的双硫腙	1 mol/L 无机酸	Cd，Co，Fe，Ni，Pb，Zn，以及 0.2 mol/L 氯化物中的 Ag
Mo	在 $CHCl_3$ 中的 α-苯偶姻（肟）	0.5 mol/L H^+ ＋Fe（Ⅱ）以便还原 Cr（Ⅵ）及 V（Ⅴ）	矿石，岩石，钢，ThO_2，UO_2SO_4
	$CHCl_3$	在 1 mol/L 无机酸＋HF 中的 0.05 mol/L 铜铁灵	W
Ni	$CHCl_3$	丁二酮肟，pH＝4.8～12（酒石酸盐介质）或 pH＝7.2～12（柠檬酸盐介质）	
	在 $CHCl_3$ 中的双硫腙	pH＝9.2（酒石酸盐-NaOH）	
Pd	在 $CHCl_3$ 中的丁二酮肟	0.2～0.3 mol/L HCl 或 0.5 mol/L H_2SO_4	若有机相被稀氨水洗涤时，Ag，Cu，Co
	MIBK	As $(PdI_4)^{2-}$	Nb，Zr
P	在 $CHCl_3$ 中的 20%1-丁醇	磷钼酸，1 mol/L HCl	砷酸盐离子，锗酸盐离子及硅酸盐离子
Pt	在二异丁基酮中的 20% 4-辛基苯胺	3 mol/L HCl	（若用 7 mol/L $HClO_4$ 反萃取）Co，Cu，Fe，Ni，Au
K	苯与冠醚	＜1 mol/L $HClO_4$	Li 及 Na
	硝基苯	0.01mol/L 四苯基硼酸钠，0.1 mol/L $NaClO_4$	
Rh（Ⅲ）	在甲苯中的 1-丁基-3-甲基吡唑	0.01 mol/L HCl	Cu，Ni，Fe（Ⅲ），Ir（Ⅲ，Ⅳ），Pt（Ⅳ）
Sc	磷酸三丁酯	10 mol/L HCl	（若加入 H_2O_2）Al，Be，Cr（Ⅲ），镧系元素，Ti
	在甲苯中的 0.5 mol/L 2-噻吩甲酰三氟丙酮	pH＝1.5±1.2，持续 10 min	Co，Cr（Ⅲ），Fe（Ⅱ），镧系元素，Ni



续表 2.2-20

元素	有机相	水相	相分离的元素
Se（Ⅳ）	CCl_4	pH = 5 ~ 6，二乙基二硫代氨基甲酸钠，EDTA	
Si	1-丁醇	pH = 1.8，硅酸钼	钼磷酸
Ag	在 CCl_4 中的 0.001% 双硫腙	6 mol/L HNO_3	
	在 MIBK 中的氧化三辛基膦	碘介质	Al 基合金，Fe 基合金，Ni 基合金
Sr	在 CCl4-磷酸三丁基酯中的1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚		
Ta	二异丙基酮	3.9 mol/L HNO_3 及 0.4 mol/L HF	Nb
Tl（Ⅲ）	二异丙基醚	2 ~ 4 mol/L HCl	
Th	MIBK	1.2 mol/L HCl 及 2.5 mol/L Al$(NO_3)_3$	砷酸盐，硼酸盐，氟化物，磷酸盐，硫酸盐，碱土金属，Be，Co，Mg，Mn，Mo，Ni，Pb，Ti，Zn
	在甲苯中的 0.5 mol/L 2-噻吩甲酰三氟丙酮	pH = 1	镧系元素，U（Ⅵ），Zr
Sn（Ⅳ）	在 $CHCl_3$ 中的 5% 铜铁灵	1:10 H_2SO_4	As，Ge，Sb（Ⅴ）
Sn（Ⅱ）	在 $CHCl_3$ 中的 0.04% 二乙基二硫代氨基甲酸二乙基铵	0.5 mol/L H_2SO_4	Sn（Ⅳ），钢
Ti	在 $CHCl_3$ 中的铜铁灵	pH = 6.0 及 EDTA	Mo（Ⅵ）及 V（Ⅴ）
		pH = 8 及酒石酸盐-EDTA	Mo 及 W
W	$CHCl_3$ 或苯	α-苯偶姻（肟），碱性溶液	铁、钢及 Ni，硅岩石及矿石
U（Ⅵ）	在甲苯中的 25% 磷酸三丁酯	5 mol/L HNO_3	Al，Cd，Co，Cr（Ⅲ），Cu，Fe（Ⅲ），Mn，Mo，Nb，Ni，Ti，V 及 Zn
	在 $CHCl_3$ 中的二乙基二硫代氨基甲酸	pH = 7 ~ 8，EDTA	Th 及 Fe（Ⅲ）
V（Ⅴ）	乙酸乙酯	铜铁灵及 1.2 mol/L HCl	Al，Be，Cd，Co，Cr（Ⅲ），Mn，Ni，Pb，Zn
	在 $CHCl_3$ 中的 α-苯偶姻（肟）	pH = 2 ~ 3（HCl）；用 NaOH 反萃取	Cu 矿石及钢；Cu，Fe，Pb，Zn
Zn	在 $CHCl_3$ 中的双硫腙	pH = 8.3，柠檬酸盐缓冲液	硅酸盐
Zr	在二甲苯中的 0.5 mol/L 2-噻吩甲酰三氟丙酮	3 ~ 6 mol/L HCl	Al，Fe，镧系元素，Th，U（Ⅵ）

2.3 离子交换分离

离子交换分离法是利用离子交换剂的活性基团与外部试液中的离子之间发生交换作用进行分离的方法。带相反电荷的离子之间、相同电荷但与离子交换剂亲和力不同的离子之间，可藉此实现分离。对于带相同电荷离子间的分离、尤其是性质相似的组分之间的离子交换分离，也被称为离子交换色谱分离法。

离子交换分离法的分离效率很高，常用于富集痕量组分、除去干扰组分，以及对性质相近的元素进行分离制备等，还用来制取去离子水。

2.3.1 离子交换树脂的种类与结构

离子交换剂是指含有可被交换的阳离子或阴离子的不溶性固体材料，主要分为无机离子交换剂和有机离子交换剂两大类。分离分析中应用较多的是有机离子交换剂，即离子交换树脂。

离子交换树脂是一种具有网状结构的高分子聚合物，通常由聚苯乙烯和二乙烯苯共聚而成，性质稳定。树脂网状结构的骨架上带有活性基团（交换基团），可以与溶液中的离子发生交换。

依所含活性基团及其酸碱性的不同，离子交换树脂可以分成以下四类：

阳离子交换树脂 { 强酸性阳离子交换树脂；弱酸性阳离子交换树脂 }

阴离子交换树脂 { 强碱性阴离子交换树脂；弱碱性阴离子交换树脂 }

阳离子交换树脂带有酸性的活性基团，其中的阳离子可被溶液中的阳离子所交换，如 $R\text{-}SO_3H$ 树脂为强酸性阳离子交换树脂；RCOOH 树脂和 ROH 树脂为弱酸性阳离子交换树脂。

阴离子交换树脂带有碱性的活性基团，其中的阴离子可被溶液中的阴离子所交换，如 $R—N(CH_3)_3OH$ 树脂为强碱

性阴离子交换树脂；R—NH_2 树脂等则为弱碱性阴离子交换树脂。

以常用的聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂为例。这类树脂是由苯乙烯和二乙烯苯经聚合和磺化而成的带有—SO_3H 基团的高聚物。从图 2.2-2 显示的结构可见，在高聚物中有很多长的碳链，而碳链之间又通过苯环相联，形成了网状结构。其中的磺酸基—SO_3H 是离子交换树脂中的活性基团，溶液中的阳离子可以扩散到网状结构的内部，同活性基团中的 H^+ 进行交换。

图 2.2-2　聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂的网状结构示意

另外，还有一类含有特殊的活性基团的螯合树脂，可以与某些金属离子形成螯合物，选择性地进行交换，在化学分离中有着重要意义。

2.3.2　离子交换树脂的性质

1）交联度　树脂中，通过二乙烯苯将许多长碳链相互联结形成网状结构，称为交联，二乙烯苯称为交联剂。交联的程度用树脂合成时加入的二乙烯苯含量来表示，称为交联度。例如用质量分数为 9∶1 的苯乙烯和二乙烯苯合成树脂，交联度为 10%，通常用"X－10"表示。交联度的大小对树脂的性能有很大影响。交联度小，树脂的溶胀性能好，网眼大，进入的离子在树脂内部的扩散速度快，交换速度也快，但选择性较差；交联度大，树脂结构紧密，网眼小，体积大的离子不容易扩散到树脂内部，交换的选择性就会提高，而且机械强度好，不易破裂，有利于再生处理、反复使用。

2）溶胀性　干树脂颗粒浸入水中时会因吸水而发生溶胀。如聚苯乙烯磺酸型树脂，当二乙烯苯含量为 5 %左右时，1 g 干树脂要吸收 1.5 g 水；当二乙烯苯含量为 10 %左右时，只吸收 0.9 g 水。交联度大，干树脂浸入水中时溶胀性就小。

3）交换容量　交换容量是指单位质量干树脂或单位体积湿树脂所能交换离子的物质的量（毫摩尔，mmol），一般以一价金属离子计。它决定于树脂网状结构中活性基团的数量。干树脂的交换容量约为 3～6 mmol/g（mol/kg），而浸泡过的树脂的交换容量还与树脂的溶胀性能有关，一般为 1～2 mmol/mL（mol/L）。如果交联度过大，将使交换反应的速度过慢，树脂的有效交换容量下降。交换容量是估计实际操作时需用多少树脂的一个参数，可用实验方法测得。一般离子交换树脂的交换容量与其交联度以及溶胀后的含水量的关系可参见表 2.2-21。

表 2.2-21　离子交换树脂的交换容量与交联度和含水量的关系

树脂的交联度（以二乙烯苯的质量分数表示）	含水量 /%	交换容量	
		mol/kg	mol/L
4.0	62.6	4.81	1.27
8.5	48.6	4.79	1.87
10.0	43.1	5.07	2.30
12.5	40.8	5.12	2.47
15.0	35.4	4.81	2.65

2.3.3　离子交换的选择性——亲和力

阳离子交换树脂只与溶液中的阳离子进行交换，阴离子交换树脂只与溶液中的阴离子进行交换。而在同一类树脂上，不同离子的交换能力并不相同，可以用离子交换树脂对离子亲和力的大小来衡量。亲和力越大，越容易交换进入树脂相。

离子交换树脂对不同离子亲和力的大小与离子的性质、树脂的类型以及溶液的组成有关。实验显示，在常温下、离子浓度不大的水溶液中，离子交换的亲和力大小有以下规律：

1）有效 pH 范围不同　阳离子交换树脂同 H^+ 之间、阴离子交换树脂同 OH^- 之间有一定的亲和力，当溶液中 [H^+] 或 [OH^-] 增大时，这种亲和力增大。如果树脂同 H^+ 或 OH^- 结合牢固，则将影响树脂同溶液中的离子发生交换。因此，在使用离子交换树脂时，有一个使用的有效 pH 范围。

离子交换树脂	有效 pH 范围
R-SO_3H	pH > 2
R-COOH	pH > 6
R-OH	pH > 10
R_4NOH	pH < 12
RNH_3OH（芳香族）	pH < 4
RNH_3OH（脂肪族）	pH < 7

由于强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂使用的有效 pH 范围宽，所以在实际的分析工作中应用也广，而弱酸性和弱碱性的离子交换树脂由于有效 pH 范围较窄，应用受到一定的限制，但也具有了一定的选择性。

2）与离子性质有关　在强酸性阳离子交换树脂上，若实验条件相同，亲和力随着离子价数的增加而变大。如

$$Na^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$$

当离子的价数相同时，亲和力随着水合离子半径的减小而变大。如

$Li^+ < H^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Tl^+ < Ag^+ Mg^{2+} < Zn^{2+} < Co^{2+} < Cu^{2+} < Cd^{2+} < Ni^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Pb^{2+} < Ba^{2+}$

在强碱性阴离子交换树脂上，若实验条件相同，阴离子亲和力的顺序一般为

柠檬酸根离子 $> SO_4^{2-} > C_2O_4^{2-} > I^- > NO_3^- > CrO_4^{2-} > Br^- > CN^- > Cl^- > HCOO^- > OH^- > CH_3COO^-$

在弱碱性阴离子交换树脂上，亲和力的顺序一般为

$OH^- > SO_4^{2-} > CrO_4^{2-} >$ 柠檬酸根离子 $>$ 酒石酸根离子 $> NO_3^- > AsO_4^{3-} > PO_4^{3-} > MoO_4^{2-} > CH_3COO^-$

3）与离子交换树脂类型有关　如强酸性阳离子交换树脂对 H^+ 的亲和力比其他阳离子小，弱酸性阳离子交换树脂对 H^+ 的亲和力比其他阳离子大。

4）与溶液组成有关　若溶液中含有络合剂，使金属离子形成不带电荷或带负电荷的络合物，则金属离子在阳离子交换树脂上的亲和力将受到很大的影响。络合物越稳定，影响越严重。而如果形成了络阴离子，则很容易与阴离子交换树脂进行交换。如在 1 mol/L HCl 溶液中，钴主要以 Co^{2+} 和 $CoCl^+$ 形式存在，能与阳离子交换树脂交换；在 8～9 mol/L HCl中，钴主要以氯络阴离子形式存在，容易与阴离子交换树脂进行交换。

基于树脂对离子亲和力的差异，便形成了离子交换时的选择性。亲和力大的离子先被交换上去，亲和力小的离子后



被交换；而在改用适当的溶液进行洗脱时，交换上去的离子又先后被洗脱下来，从而使得各种离子彼此分离。

2.3.4　离子的交换分离

离子交换过程可以是静态的，即：树脂加入试液中，搅拌并放置，使交换达到平衡。也可以是动态的，即：将树脂装填入交换柱中，使试液通过交换柱。一般离子交换分离的操作都是在垂直的交换柱上进行的。

选择合适的树脂类型，筛选颗粒大小适当的树脂，进行预处理。预处理包括在水中浸泡溶胀，多次漂洗，并处理转型，如：对于强碱性阴离子交换树脂，先后用1 mol/L HCl、水、0.5 mol/L NaOH溶液和水处理，转为 OH^- 式，或再用HCl 和水处理转为 Cl^- 式树脂；对于强酸性阳离子交换树脂，用3～5 mol/L HCl溶液浸泡使转成 H^+ 式。

离子交换柱必须装填均匀一致，并在树脂层上面保持一段水层，以防止树脂干涸。

(1) 交换过程

柱上交换时，试液由上方倾注入柱，首先接触交换柱上层的树脂。以 NaCl 溶液通过磺酸型的 H^+ 式阳离子交换树脂为例：当 NaCl 溶液流入交换柱时，首先与它接触的上层树脂中的 H^+ 被 Na^+ 交换，有

$$RSO_3^- H^+ + Na^+ \rightleftharpoons RSO_3^- Na^+ + H^+$$

试液中的 Na^+ 交换于上层树脂上，而下层的树脂尚未被交换，这二部分之间的树脂则部分被交换。

继续流入NaCl溶液，Na^+ 逐渐与下层树脂中的 H^+ 发生交换，直至到达交换柱的底部。如果有未被交换的离子流出交换柱，则被称为“漏穿”。这时已交换在柱上的离子量总是小于交换柱的总交换量（树脂量乘以交换容量）。为得到好的分离效果，试液流经交换柱的流速应当慢一些。

当溶液中有几种阳离子共存时，则亲和力大的离子先被交换，亲和力小的离子后被交换。继续流入试液，已被交换的亲和力小的离子还会被亲和力大的离子交换出来，再与下层的离子交换树脂发生交换。

所以带相同电荷的混合离子溶液通过交换柱时，每一种离子都分别集中在柱的某一区域，亲和力大的离子所处区域稍上一些，亲和力小的离子所处区域稍下一些，但是并未完全分离，形成两种离子相互交混的“交界层”。离子的亲和力越接近，交界层越宽，离子之间交叉混合得越严重，分离效果越差。

(2) 洗脱过程

用空白溶液洗涤完成交换的离子交换柱后，以适当的洗脱剂离子从柱上洗脱下来的过程，也称淋洗过程。它是交换过程的逆过程。

如果只有一种离子被交换，洗脱过程就比较简单。例如，用 HCl 溶液流经阳离子树脂交换柱，由于 H^+ 浓度较大，即可将已被交换上去的离子置换下来。又如，用离子交换法分离 Fe^{3+} 和 Al^{3+}，可以在 9 mol/L HCl 体系中进行，此时 Fe^{3+} 形成 $FeCl_4^-$。当试液通过阴离子交换树脂时，$FeCl_4^-$ 被交换在柱上，而 Al^{3+} 随溶液流出。然后改用稀 HCl 溶液淋洗，使交换在树脂上的 $FeCl_4^-$ 又转化为阳离子形式而被洗脱下来，达到分离的目的。

如果有几种离子交换在柱上，洗脱过程实际上就是继续分离的过程。选择的洗脱剂应能使几种离子对树脂的亲和力有比较显著的差异，最理想的情况是能选择性地使其中一种离子转化为带相反电荷的离子，大大降低其与树脂的亲和力。还可以在洗脱时先后换用不同的洗脱剂，如改变洗脱液浓度梯度，或加入络合剂以形成稳定性不同的络合物，使之与树脂亲和力的差异增大。随着洗脱剂的流动，原先交换到柱上的离子反复洗脱和再交换，渐渐向下移动。

亲和力大的离子的移动速度慢，亲和力小的离子的移动速度快。只要交换柱有足够高度，就可以将它们先后从树脂上洗脱下来，达到分离的目的。如分离 Mg^{2+}、Ca^{2+} 和 Sr^{2+} 时，先将它们交换于阳离子交换树脂柱上，然后用 HCl 溶液将它们逐个洗脱下来，按 Mg^{2+}、Ca^{2+}、Sr^{2+} 次序流出交换柱。

表2.2-22 列出了一些用离子交换方法分离元素的例子。

表 2.2-22　离子交换分离元素的若干方法

分离元素	离子交换剂	洗脱剂及洗脱情况
Li、Na、K、Rb、Cs	$R\text{-}H^+$	1.0 mol/L HCl、$C_2H_5OH\text{-}H_2O$（4＋1）洗脱 Li；0.2 mol/L HCl 洗脱 Na；0.7 mol/L HCl 洗脱 K、Rb；4.0 mol/L HCl 洗脱 Cs
Cs、Na、Li	R-EDTA	pH＝10.9 的 2.5×10^{-3} mol/L EDTA 洗脱 Cs、Na；0.2 mol/L EDTA（pH＝4.2）洗脱 Li
碱金属、碱土金属	R-EDTA、$R\text{-}CH_3COOH$	$C_2H_5OH-H_2O$（3＋2）洗脱碱金属；1.5 mol/L CH_3OONH_4 洗脱碱土金属
Cu、Au	$R\text{-}H^+$	pH＝1.5 的氯化物溶液洗脱 Au；3 mol/L HCl 洗脱 Cu
Cu、Au	$R\text{-}Cl^-$	0.1 mol/L HCl 洗脱 Cu；灰化树脂，浸取 Au
Ag、Au	$R\text{-}Cl^-$	9 mol/L HCl 洗脱 Ag；100 g/L 硫脲洗脱 Au
Cu、Ag	$R\text{-}Cl^-$	6 mol/L HCl 洗脱 Cu；1～10 mol/L NH_3 洗脱 Ag
Be、Mg、Ca、Sr、Ba	$R\text{-}H^+$（或 NH_4^+）	0.2 mol/L 丙二酸＋0.1 mol/L 丙二酸铵洗脱 Be；0.5 mol/L 丙二酸铵洗脱 Mg；0.8 mol/L 丙二酸铵洗脱 Ca、Sr；3mol/L HNO_3 洗脱 Ba
Mg、Ca、Sr、Ba	$R\text{-}NH_4^+$	1.5～4.0 mol/L $CH_3COONH_4^+$，利用浓度梯度分别洗脱 Mg、Ca、Sr、Ba
Ca、Sr、Ba	$R\text{-}NH_4^+$	pH＝5.3 的 0.1 mol/L EDTA 洗脱 Ca；pH＝6.0 的 0.1 mol/L EDTA 洗脱 Sr；pH＝9.0 的 0.1 mol/L EDTA 洗脱 Ba
Zn、Cd、Hg	$R\text{-}Cl^-$	0.01 mol/L HCl＋$CH_3OH\text{-}H_2O$（1＋3）洗脱 Zn、Cd；0.01 mol/L HCl＋0.1 mol/L硫脲洗脱 Hg



续表 2.2-22

分离元素	离子交换剂	洗脱剂及洗脱情况
Zn、Cd	$R\text{-}NO_3^-$	CH_3COOH + 1 mol/L HNO_3（9+1）洗脱 Zn；1 mol/L HNO_3 洗脱 Cd
Zn、Hg	$R\text{-}NO_3^-$	四氢呋喃-H_2O（3+2）+0.6 mol/L HNO_3 洗脱 Zn；0.01 mol/L HCl + 0.1 mol/L硫脲洗脱 Hg
Hg、Cd	$R\text{-}H^+$	0.4 mol/L HNO_3 + 0.01 mol/L HCl 洗脱 Hg；0.5 mol/L HCl 洗脱 Cd
Zn、Cd	$R\text{-}NH_4^+$	pH=4 的 0.25 mol/L 柠檬酸铵洗脱 Zn；2 mol/L HCl 洗脱 Cd
稀土元素	$R\text{-}NH_4^+$（或 H^+）	0.5 mol/L α-羟基异丁酸，pH=2.4~4.8（酸度梯度）洗脱 Lu→La
Lu→Ce	$R\text{-}H^+$（或 K^+）	10^{-2} mol/L HEDTA + 1.5×10^{-1} mol/L KCl，80℃，pH2.5~4（酸度梯度）洗脱 Lu→Ce
Y、Gd→La	$R\text{-}NO_3^-$	50℃，$C_2H_5OH\text{-}H_2O$（13+7）+0.01 mol/L HNO_3 + $LiNO_3$（浓度梯度）洗脱 Y、Gd→La
稀土元素、Th	$R\text{-}NO_3^-$	5~8 mol/L HNO_3 洗脱稀土元素；2.4 mol/L HCl 洗脱 Th
Al、In、Ga、Tl（Ⅲ）	$R\text{-}Cl^-$	7 mol/L HCl 洗脱 Al、In；1 mol/L HCl 洗脱 Ga；4 mol/L HClO4 洗脱 Tl
Ga、In、Al	$R\text{-}Cl^-$	丙酮+3 mol/L HCl（4+1）洗脱 Ga；丙酮+6 mol/L HCl（9+1）洗脱 In；丙酮+6 mol/L HCl（7+1）洗脱 Al;
In、Ga、Al	$R\text{-}H^+$	0.2 mol/L HCl + $C_2H_5OH\text{-}H_2O$（9+1）洗脱 In；0.75 mol/L HCl + $C_2H_5OH\text{-}H_2O$（9+1）洗脱 Ga；3 mol/L HCl + $C_2H_5OH\text{-}H_2O$（1+1）洗脱 Al
Ti、Zr	$R\text{-}H^+$	1 mol/L HCl 洗脱 Ti；4 mol/L HCl 洗脱 Zr
Zr、Hf	$R\text{-}H^+$	1 mol/L HCOOH 洗脱 Zr；4 mol/L HNO_3 洗脱 Hf
Zr、Hf	$R\text{-}H^+$	1 mol/L H_2SO_4 洗脱 Zr；3 mol/L H_2SO_4 洗脱 Hf
Zr、Ti、Th	$R\text{-}H^+$	pH=1.75 的 10 g/L 柠檬酸铵洗脱 Zr、Ti；pH4.98 的 0.05 mol/L 柠檬酸铵洗脱 Th
Pb、Sn（Ⅳ）	$R\text{-}Cl^-$	7 mol/L HCl 洗脱 Pb；6 mol/L NaOH 洗脱 Sn
Nb、Ta	$R\text{-}SO_4^{2-}$（或 F^-）	2.5 mo/L H_2SO_4 + 1 mol/L HF 洗脱 Nb；5 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L HF 洗脱 Ta
Nb、Ta	$R\text{-}Cl^-$（或 $C_2O_4^{2-}$）	1.5 mol/L HCl + 0.5 mol/L $H_2C_2O_4$ + 0.007 mol/L H_2O_2 洗脱 Nb；3 mol/L HCl + 0.5 mol/L $H_2C_2O_4$ 洗脱 Ta
As（Ⅲ）、Sb（Ⅲ）、Bi	$R\text{-}Cl^-$	3 mol/L HCl 洗脱 As；0.3 mol/L HCl + 1 mol/L HF 洗脱 Sb；1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_4F 洗脱 Bi
As（Ⅲ）、Sb（Ⅲ）	$R\text{-}Cl^-$	4.5 mol/L HCl 洗脱 As；1 mol/L NaOH 洗脱 Sb
As（Ⅲ）、Bi	$R\text{-}Cl^-$	4.5 mol/L HCl 洗脱 As；3 mol/L H_2SO_4 洗脱 Bi
As（Ⅴ）、As（Ⅲ）	$R\text{-}Cl^-$	9 mol/L HCl 洗脱 As（Ⅴ）；0.1 mol/L HCl 洗脱 As（Ⅲ）
$Cr_2O_7^{2-}$、CrO_4^{2-}	$R\text{-}Na^+$	水+丙酮（4+5）洗脱 $Cr_2O_7^{2-}$；水+丙酮（3+5）洗脱 CrO_4^{2-}
Mo、W、Cr（Ⅲ）	$R\text{-}H^+$	0.25 mol/L H_2SO_4 + H_2O_2（ω=1%）洗脱 Mo、W；4 mol/L HCl 洗脱 Cr
W、Mo（Ⅵ）	$R\text{-}Cl^-$	4 mol/L HCl + 1 mol/L HF 洗脱 W；1mol/L HCl 洗脱 Mo
SO_3^{2-}、S^{2-}、SO_4^{2-}、$S_2O_3^{2-}$	$R\text{-}NO_3^-$	pH≈9.7 的 0.1 mol/L NH_4NO_3 + NH_3（aq）+丙酮（7+3）洗脱 SO_3^{2-}、S^{2-}；0.1 mol/L NH_4NO_3 洗脱 SO_4^{2-}；1 mol/L NH_4NO_3 洗脱 $S_2O_3^{2-}$
SO_4^{2-}、Se（Ⅵ）、Te（Ⅵ）	$R-Cl^-$	12 mol/L HCl 洗脱 SO_4^{2-}；6 mol/L HCl 洗脱 Se；3 mol/L HCl 洗脱 Te
Se、Te	$R\text{-}Cl^-$	6.6 mol/L HCl 洗脱 Se；0.2 mol/L $H_2C_2O_4$ + 0.5 mol/L $(NH_4)_2C_2O_4$ 洗脱 Te
ClO_2^-、Cl^-、ClO_3^-、ClO_4^-	$R-HCO_3^-$	0.5 mol/L $KHCO_3$ 洗脱 ClO_2^-、Cl^-；1 mol/L KNO_3 洗脱 ClO_3^-；1 mol/L $NaBF_4$ 洗脱 ClO_4^-
BrO_2^-、BrO_3^-、Br^-	$R\text{-}HCO_3^-$	0.5 mol/L $KHCO_3$ 洗脱 BrO_2^-；1 mol/L $KHCO_3$ 洗脱 BrO_3^-；1 mol/L KNO_3 洗脱 Br^-



续表 2.2-22

分离元素	离子交换剂	洗脱剂及洗脱情况
IO_4^-、IO_3^-、I^-	$R\text{-}NO_3^-$	H_2O 洗脱 IO_4^-；2 mol/L NaOH + 2 mol/L KNO_3 洗脱 IO_3^-、I^-
F^-、Cl^-、Br^-、I^-	$R\text{-}OH^-$	0.045 mol/L KOH 洗脱 F^-；0.32 mol/L KOH 洗脱 Cl^-；0.7 mol/L KOH 洗脱 Br^-；1.63 mol/L KOH 洗脱 I^-
Ni、Co、Fe	$R\text{-}Cl^-$	9～12 mol/L HCl 洗脱 Ni；4 mol/L HCl 洗脱 Co；0.5 mol/L HCl 洗脱 Fe
Fe（Ⅱ）、Fe（Ⅲ）	$R\text{-}Cl^-$	4 mol/L HCl 洗脱 Fe（Ⅱ）；0.5 mol/L HCl 洗脱 Fe（Ⅲ）
Fe（Ⅲ）、Fe（Ⅱ）	$R\text{-}H^+$	0.25 mol/L $H_2C_2O_4$ 洗脱 Fe（Ⅲ）；2 mol/L HCl 洗脱 Fe（Ⅱ）
Ni、Co、Fe	$R\text{-}H_2PO_4^-$	0.5 mol/L H_3PO_4 洗脱 Ni、Co；3 mol/L H_3PO_4 洗脱 Fe
Ni、Co、Fe	$R\text{-}SCN^-$	0.04 mol/L KSCN 洗脱 Ni；0.024 mol/L KSCN 洗脱 Co；12 mol/L HCl 洗脱 Fe
Fe、Co、Ni	$R\text{-}H^+$	四氢呋喃 + 3 mol/L HCl（4 + 1）洗脱 Fe；四氢呋喃 + 6 mol/L HCl（9 + 10）洗脱 Co；6 mol/L HCl 洗脱 Ni
Fe、Co、Ni	$R\text{-}Cl^-$	6 mol/L HCl + 丙酮（1 + 9）洗脱 Fe；2 mol/L HCl + 丙酮（3 + 7）洗脱 Co、Ni

2.4 液-液色谱分离

色谱法是一种重要的分离技术，其强大的分离能力，是基于吸附、分配、排阻、离子交换等作用或者这些作用的相互结合而实现的。

液-液色谱分离是一种分配色谱法，它利用被分离物质在两个液相间的分配不同来进行分离，有时也包括了吸附及离子交换等综合作用的不同。其中一个液相并不流动，附着在惰性材料构成的支持体（例如高分子材料、硅胶、滤纸等）上，成为固定相。有时支持体也参与其中起到固定相作用。而另一种与固定相不相互溶的液体作为流动相。待分离的试样在流动相带动下流经固定相时，被分离物质就在两相之间进行分配。分配比小的物质，因其不易进入固定相，故在两相间分配的过程中随流动相移动的速度快；而分配比大的物质随流动相移动的速度就慢。经过反复多次分配，移动的差距明显扩大，便达到了分离的目的。

液液色谱分离通常可分为正相分配色谱法和反相分配色谱法。如将水相吸附在惰性支持体上作固定相，有机溶剂作为流动相，称为正相分配色谱。将有机相吸附在惰性支持体上作固定相，以水溶液作流动相，则称为反相分配色谱。反相分配色谱法中大多采用各种有机萃取剂作固定相，因此又称为萃取色谱。

液液色谱分离法按其操作方式的不同，可分为柱色谱、纸色谱和薄层色谱等。后二种又被称为平面色谱法。

2.4.1 柱色谱

将硅胶或纤维素等支持体装于柱中，以其中所吸附的水作为固定相，丙酮、乙醚等有机溶剂作为流动相。将待分离的试液滴加在柱上，然后用有机溶剂（流动相）把柱上的各组分按其分配比的大小先后洗脱下来。这种柱上正相分配色谱法有机溶剂的消耗量较大，因此，目前在无机物分离中大多改用反相分配色谱法。例如，以硅胶作支持体，二－（2－乙基已基）磷酸（HDEHP）作固定相，用一定浓度的 HCl 作洗脱剂，可将稀土元素与其他杂质很好地进行分离。又如以聚乙烯粉或聚四氟乙烯粉吸附磷酸三丁酯（TBP）后装柱、交换，用8 mol/LHCl 和 2 mol/L HCl 分别洗脱，可分离 Cr（Ⅵ），Mo（Ⅵ）和 W（Ⅵ）。在分离测定不锈钢材料中的微量钼时，可以采用柱色谱，以甲基异丁基酮（MIBK）为固定相，6 mol/L HCl 为流动相，使钼与铁及其他许多共存离子分开。

应用纤维素支持体进行柱色谱分离的方法是一种离子交换色谱分离法。由于纤维素拥有大量游离羟基的结构特点，具有较大的表面，特别是具有亲水性，有利于许多生物大分子的分离与提纯。

2.4.2 纸色谱

纸色谱用滤纸作支持体，试液在与两相密切接触的过程中由于分配的不同而发生分离。若以滤纸纤维上所吸附的水作为固定相，用有机溶剂作流动相（又称展开剂），就是一般的正相纸上分配色谱法。由于滤纸纤维上的羟基常与水以氢键相连，结合比较稳定（有人称之为“水－纤维素复合体”），所以，有些与水互溶的有机溶剂如乙醇、丙酮等，此时也能与水形成类似不相混溶的两相。纸纤维有时还可能对某些物质有吸附作用，甚至也会因所含的羟基而显示出弱的离子交换作用。

滤纸经硅烷化处理后，用含有萃取剂的溶剂充分浸透，待溶剂挥发，便形成固定相。再以水相作为展开剂，进行色谱分离，就是纸上反相分配色谱法。

分离操作时，在滤纸一端用毛细管点加少量待分离的试液，作为分离原点。干燥后，将滤纸悬挂在密闭的并且已被溶剂蒸气饱和了的色谱缸中，使滤纸点有试液的一端接触缸底的展开剂。由于毛细作用，展开剂自下而上地不断上升，试液中的溶质被携带上升并在固定相和流动相之间反复进行分配。不同溶质的分配比不同，因而各自按不同的速度上升。当溶剂上升至接近纸条上部边缘时，取出纸条，用铅笔划出溶剂的前沿线，干燥。如果被分离物质是有色的，在纸上就可以看到各组分的色斑；若被分离物质是无色的，需以合适的反应使之显色，标记各斑点。对于具有荧光的物质，还可在紫外灯下标记各斑点。剪下各个色斑，用溶剂浸取下来后即可进行定量测定，或者直接在光密度仪器上测量其吸光值或荧光信号。

纸色谱分离中，各种组分的分离情况常用比移值 R_f 来衡量。比移值是指：纸上组分斑点中心移动的距离与流动相前沿移动距离的比值，在 0～1 之间，如图 2.2-3 中所示。根据色谱分离后所得的溶剂和 A、B 组分分别移动的距离，可计算出 A 与 B 的比移值 R_f

$$\text{A 组分} \quad R_{f,A} = \frac{x}{d}$$

$$\text{B 组分} \quad R_{f,B} = \frac{y}{d} \qquad (2.2\text{-}18)$$



两种组分的 R_f 值相差越大，分离效果越好。

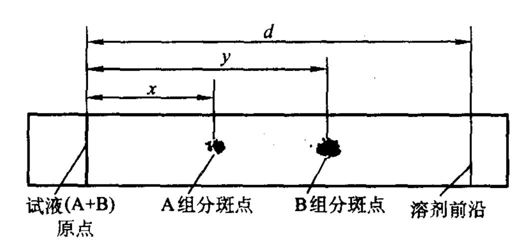


图 2.2-3　纸色谱分离后的斑点及其比移值计算

在一定的条件下，R_f 值是物质的特征值，可以利用 R_f 值进行定性鉴定。但影响 R_f 值的因素很多，所以一般采用已知的标准样品与未知试样在同一色谱操作过程中作对照。

进行纸色谱分离时，应当注意选择合适的展开剂和展开条件，所用滤纸的特性要求做到：纸的纯度高，不含填充剂，纤维松紧程度适中（太松易使斑点扩散，太紧密则展开速度很慢），厚度适宜，质地均一，具有一定的机械强度，而且平整无折痕，以免分离不规则。

纸色谱分离的效率高，取样量少，方法简单、快速、经济，适用于微量物质的分离分析。缺点是展开时间相对较长，色谱斑点不够集中，容易发生扩散和“拖尾”。

2.4.3　薄层色谱

薄层色谱亦称薄板色谱，是柱色谱和纸色谱相结合发展起来的方法。该法是在一平滑的薄板（玻璃载板、高分子材料如聚酯载板等）上，均匀地涂覆一薄层硅胶或活性氧化铝等固定相，样品试液以点状或条纹状点载在薄板的下沿，置于色谱缸中，让展开剂渗过固定相进行色谱展开，实现混合组分的分离。其操作方法和纸色谱相似，分离的情况也用比移值 R_f 来衡量。

在柱色谱中使用的各种支持体（吸附剂），只要能制成均匀的细颗粒（通过 200 目以上筛孔）并能黏附在玻璃板上，均可用于薄层色谱中作为固定相。如硅胶、活性氧化铝、聚酰胺或多孔玻璃微球、纤维素、硅藻土等，是正相薄层色谱中常用的吸附剂。聚四氟乙烯微粒等常用作反相薄层色谱的吸附剂。

薄层色谱对吸附剂的要求为：

1）具有大的表面积，具有足够的吸附能力和可逆性，既能吸附又易于解吸；

2）对不同的组分有不同的吸附性，因而能较好地分离不同组分；

3）不与试液中各组分、展开剂、溶剂发生化学反应或分解作用；

4）在所用的展开剂和溶剂中不会溶解；

5）颗粒均匀，在色谱操作过程中不发生碎裂；

6）为便于观察分离结果，最好是白色固体。

通常在吸附剂中还要加入适量的黏合剂，以保证薄层的黏附牢固性，并且可改变薄层的湿润性等物理性质，从而改变薄层的色谱分离特性。常用的黏合剂有煅石膏（硫酸钙）、水玻璃、羧甲基纤维素钠（CMC）、淀粉、聚乙烯醇和有机高分子等。用黏合剂溶液把吸附剂调成糊状，均匀涂布于洁净的惰性载板上，再于一定温度下活化，保存备用。

薄层色谱流动相（展开剂）的选择对分离的影响很大，可以认为是最重要的影响因素。对流动相的选择需考虑极性、选择性等多种因素，使组分的比移值 R_f 在大小合适的范围内。采用单一溶剂得不到满意的分离结果时，常采用二元或多元混合流动相，使不同性质的组分与流动相中的不同溶剂发生相应的作用，产生选择性差异，达到分离的目的。为实现分离而选择流动相体系时，可以通过多次试验比较。最后确定的合适的流动相应能够对全部组分或至少对待分离的组分具有合适的分配比。

此外，还必须注意以下问题：

1）溶剂纯度要高，不能含有杂质而影响分离；

2）不能因存放不适宜而引起变性，或吸收水分而使极性等性质改变；

3）构成流动相的溶剂混合后，互相之间发生的作用会使其性质改变；

4）溶剂如果易挥发，构成的流动相组成将随时间而改变。

薄层色谱可以看作为一个开放的色谱柱，它比柱色谱展开速度快，操作更方便，结果直观，具有高的分辨能力；同时，薄层色谱比纸色谱的可分离量大，分离能力强，组分斑点集中，检测灵敏度高。

薄层色谱法在无机分析中已成功地用于稀土元素、锕系元素等难分离元素的分离上，例如用三异辛胺（TIOA）的反相薄层色谱可使 U（Ⅵ）与 Mo、Co、Ni、Zr、Th 等元素分离开来。薄层色谱法在有机分析中的应用更为广泛。如：3，4-苯并芘是一种致癌物质，食品和环境样品中的痕量 3，4-苯并芘可用薄层色谱法进行分离、富集和测定。方法是：将样品用环己酮或石油醚提取并浓缩后，选用硅胶 G（含有 5%～20%熟石膏的硅胶）制备的薄板，将浓缩的试样和标准样点样对照，以异辛烷和氯仿的 1:2 混合液作为展开剂，使 3，4-苯并芘与其他组分分离。将分离后的样品斑点取下，用乙醚浸取，转移至 H_2SO_4 体系中测量其荧光强度，根据标准样的荧光强度计算被测试样中 3，4-苯并芘的含量。也可直接测定薄板上斑点面积的大小或斑点的荧光强度，进行半定量分析。

在薄层色谱和纸色谱中，都常应用显色剂的反应来确定分离后的各个组分斑点。表 2.2-23 给出了一些应用于无机离子薄层色谱和纸色谱分离的显色剂。

表 2.2-23　用于不同无机离子组分的显色剂

显色剂	显色操作	显色结果
硫化铵	用氨水将饱和 H_2S 水溶液调节成碱性	黑色：Ag，Co，Hg，Ni 棕色：Au，Bi，Cu，Pb，Pd，Pt，Ti 黄色：As，Cd，Sn 黄橙色：Sb
茜素	用饱和乙醇溶液喷射，然后用 25%氨水喷射	呈现颜色的有：Al，Ba，Ca，Fe，Li，Mg，Se，Th，Ti，Zn，Zr
金精三羧酸，铵盐	含 1%显色剂的 1% NH_4Ac 水溶液喷射后，露置于 NH_3 蒸气	Al，Cr，Li 出现斑点
二硫代草酰胺	0.1%显色剂于 1:1 的乙醇～1-丁醇溶液中，100℃干燥 20 min	Co，Cu，Ni 出现斑点
双硫腙	0.1%显色剂于 $CHCl_3$ 中，喷射后观察颜色。而用 25%的氨水喷射没有颜色	重金属离子和有机盐

续表 2.2-23

显色剂	显色操作	显色结果
五羟黄酮	2%显色剂于96%乙醇中，喷射后露置于 NH_3 蒸气，紫外光下观察	Be，Cr，Cu，Fe，K，Li，Mn，Ni，Sb
8-羟基喹啉	10%显色剂在氨的乙醇溶液中	Al，Co，Cr，Fe，Ga，Ni，Mn，Mo，Zn显色
丁二酮肟	10%显色剂于氨的乙醇溶液中	Ni呈现红色斑点

续表 2.2-23

显色剂	显色操作	显色结果
紫脲酸	1.5%显色剂水溶液，喷射后在100℃加热20 min	碱金属和碱土金属
硝酸银	0.05 mol/L $AgNO_3$ 溶液喷射后，紫外光照射10 min立即观察	卤素离子
邻苯二酚紫	100 mg显色剂溶于100 mL乙醇中 先将薄板用紫外光照射，再用显色剂喷射	有机锡化合物在灰棕色背景上显现深蓝色斑点

编写：马　林（复旦大学）

第3章　化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法，主要包括重量分析法和滴定分析法，以及试样的处理和一些分离、富集、掩蔽等化学手段。

化学分析法通常用于测定相对含量在1%以上的常量组分，准确度相当高（一般情况下相对误差为0.1%～0.2%左右），所用天平、滴定管等仪器设备又很简单，是解决常量分析问题的有效手段。在当今生产生活的许多领域中，化学分析法作为常规的分析方法，发挥着重要作用。其中滴定分析法操作简便快速，具有很大的实用价值。

1　滴定分析法

滴定分析法，又称容量分析法，是将已知浓度的滴定剂滴加到试样溶液中，与待测组分发生反应，二者之间物质的量恰好符合化学计量关系时的平衡点，就是滴定的化学计量点（等当点）。根据化学计量点时所耗滴定剂体积和浓度，便可以测知被测组分的含量。滴定时的终点应该尽可能与化学计量点接近。滴定终点的指示方法可分为指示剂法和仪器监测法。

滴定分析所依据的化学反应必须满足以下要求：

1）反应必须定量地完成。即符合一定的化学计量关系，不发生副反应；同时反应必须进行完全，通常要求在化学计量点时有99.9%以上的完全程度。

2）反应必须迅速完成。有时可以通过加热或加入催化剂等方法来提高反应速度。

3）有合适的确定滴定终点的方法。例如使用合适的指示剂或用其他合适的仪器方法确定滴定终点。

4）滴定体系中应该不存在干扰测定的其他组分，或者有适当措施可以消除干扰。

滴定分析中常用的滴定方式有以下四类：

1）直接滴定法　只要反应能够满足以上对滴定分析的要求，就可以进行直接滴定。

2）返滴定法（又称回滴）　当滴定剂和被测物质的反应速度较慢，或者由于缺乏合适的指示剂等其他原因，不能采用直接滴定法时，可以采用返滴定法。即：先加入已知量并且过量的某种试剂A，使之与被测组分进行反应，待反应完成后，再用合适的滴定剂滴定剩余的试剂A。

3）置换滴定法　若反应不呈化学计量关系，或者由于缺乏合适的指示剂等原因不能直接滴定时，可以采用置换滴定法。即：先使被测组分与某种试剂A反应，置换出可以被直接滴定的物质B，再滴定B以测得被测组分。

4）间接滴定法　若被测组分不能与滴定剂发生反应，可以通过被测组分与其他物质发生的具有特定计量关系的化学反应，间接地进行滴定。

进行滴定时，所依据的化学反应类型有所不同，据此，滴定分析法又可分为酸碱滴定法、络合滴定法、氧化还原滴定法和沉淀滴定法。

1.1　酸碱滴定法

酸碱滴定法是依据酸碱中和反应来进行滴定的分析方法，又称作中和法。酸碱滴定法可以直接测定酸和碱，也可以间接地测定某些能够与酸碱发生反应或能够生成酸碱的物质。

在滴定过程中，酸给出质子转化为其共轭碱，碱则接受质子转化为其共轭酸：

$$HA + B = A^- + BH^+$$

随着滴定剂的加入，溶液体系的pH值不断变化，这一pH值～滴定体积（或滴定百分数）的变化关系即为滴定曲线。在化学计量点附近范围（一般为应加入滴定剂量的-0.1%～$+0.1\%$）内，体系pH值发生突跃，称作滴定突跃范围。

滴定分析的准确与否取决于酸碱反应是否完全，而其完全程度同酸或碱的强度（可以用K_a或K_b来表征）以及浓度C等因素有关。通常总是采用强酸或强碱溶液作为滴定剂，而对于被测试样，以$K_aC \geqslant 2\times10^{-8}$或$K_bC \geqslant 2\times10^{-8}$作为可被准确滴定的判据。此时若指示剂选择恰当，滴定误差可以控制在$\leqslant 0.1\%$。对于多元酸碱（如二元酸H_2A）的测定，则在需要$K_{a_2}C \geqslant 2\times10^{-8}$的同时，还将满足$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geqslant 10^6$作为可以分步滴定的判据；或至少满足$K_{a_2}C \geqslant 2\times10^{-10}$并且$\frac{K_{a_1}}{K_{a_2}} \geqslant 10^4$的条件。前者的滴定误差可$\leqslant 0.1\%$，后者的滴定误差可$\leqslant 1\%$。

1.1.1　酸碱滴定终点的检测

（1）酸碱指示剂

滴定中通常利用酸碱指示剂在特定条件下的颜色变化来指示终点。

酸碱指示剂是一些有机弱酸或有机弱碱，当溶液的酸度改变时，指示剂的结构发生变化而颜色也随之改变。如以弱酸为例，其离解平衡常数为K_{HIn}，则将$pH = pK_{In} \pm 1$称为指示剂的变色范围。不同指示剂的pK_{HIn}数值不同，变色范围也各不相同，应该根据化学计量点的pH值，选用不同pK_{HIn}的指示剂，其变色范围应处于酸碱滴定的滴定突跃范围内。

常用酸碱指示剂及其变色范围可见表2.3-1。

表2.3-1　酸碱指示剂

指示剂名称	pH变色范围及其颜色	指示剂溶液配制
结晶紫（龙胆紫，6-甲基-对-玫瑰苯胺化盐酸盐）	0.0～2.0 绿—紫	0.2 g/L水溶液
亮绿（碱性亮绿）	0.0～2.6 黄—绿	1 g/L水溶液
甲基紫（甲基青莲，5-甲基-对-玫瑰苯胺化盐酸盐）（第一变色范围）	0.13～0.5 黄—绿	1 g/L水溶液
孔雀绿（第一变色范围）	0.13～2.0 黄—淡绿	1 g/L水溶液
甲酚红（邻甲酚磺酞）（第一变色范围）	0.2～1.8 红—黄	1 g/L乙醇-水（1+1）溶液或1 g/L水溶液（100 mL内含0.05 mol/L NaOH5.3 mL）

续表 2.3-1

指示剂名称	pH 变色范围及其颜色	指示剂溶液配制
甲基紫（甲基青莲，5-甲基-对-玫瑰苯胺化盐酸盐）（第二变色范围）	1.0~1.5 绿—蓝	1 g/L 水溶液
喹哪啶红（甲基氮萘红）	1.0~2.2 无色—红	10 g/L 乙醇溶液
百里酚蓝（百里酚磺酞）（第一变色范围）	1.2~2.8 红—黄	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 4.3 mL）
五甲氧基红（2，4，2′，4′，2″-五甲氧基三苯甲醇）	1.2~3.2 红紫—无色	1 g/L 乙醇-水（7+3）溶液
茜素黄 R（对硝基苯偶氮水杨酸钠）（第一变色范围）	1.9~3.3 红—黄	1 g/L 水溶液
甲基紫（甲基青莲，5-甲基-对-玫瑰苯胺化盐酸盐）（第三变色范围）	2.0~3.0 蓝—紫	1 g/L 水溶液
甲基黄（二甲基黄，对-二甲氨基苯偶氮苯）（第三变色范围）	2.9~4.0 红—黄	1 g/L 乙醇溶液
溴酚蓝（四溴苯酚磺酞）	3.0 ~ 4.6 黄—蓝	1g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 3 mL）
刚果红	3.0~5.2 蓝紫—红	1 g/L 水溶液
甲基橙（橙黄Ⅲ，对-二甲氨基苯偶氮-对苯磺酸钠）	3.1~4.4 红—橙黄	1 g/L 水溶液
溴甲酚绿（溴甲酚蓝，四溴间甲苯酚磺酞）	3.8~5.4 黄—蓝	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 2.9 mL）
间苯二酚蓝	4.0~6.4 红—蓝	2 g/L 或 5 g/L 乙醇（90%）溶液
邻苯二酚磺酞（邻苯二酚紫）	4.0~7.0 黄—绿	1 g/L 水溶液
甲基红（对-二甲氨基苯偶氮-邻苯甲酸）	4.4~6.2 红—黄	1 g/L 乙醇-水（3+2）溶液或 2 g/L 乙醇-水（3+2）溶液
邻氯酚红（二氯酚磺酞）	5.0~6.6 黄—红	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 4.7 mL）
溴酚红	5.0~6.8 黄—红	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含0.05 moL/L NaOH 3.9 mL）

续表 2.3-1

指示剂名称	pH 变色范围及其颜色	指示剂溶液配制
邻硝基苯酚	5.0~7.0 无色—黄	1 g/L 乙醇-水（1+1）溶液
石蕊	5.0~8.0 红—蓝	10 g/L 水溶液
对硝基苯酚	5.6~7.6 无色—黄	1 g/L 水溶液
溴百里酚蓝（二溴百里酚磺酞）	6.0~7.6 黄—蓝	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 3.2 mL）
中性红	6.8~8.0 红—亮黄	1 g/L 乙醇-水（3+2）溶液
酚红（苯酚磺酞）	6.8~8.0 黄—红	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 5.7 mL）
间硝基苯酚	6.8~8.6 无色—黄	3 g/L 水溶液
甲酚红（邻甲酚磺酞）（第二变色范围）	7.2~8.8 亮黄—红紫	1 g/L 乙醇-水（1+1）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 5.3 mL）
百里酚蓝（百里酚磺酞）（第二变色范围）	8.0~9.6 黄—蓝	1 g/L 乙醇-水（1+4）溶液或 1 g/L 水溶液（100 mL 内含 0.05 mol/L NaOH 4.3 mL）
酚酞	8.2~10.0 无色—紫红	1 g/L 乙醇-水（3+2）溶液或 10 g/L 乙醇-水（3+2）溶液
百里酚酞	9.4~10.6 无色—蓝	1 g/L 乙醇溶液
萘酚紫	10.0~12.1 橙黄—紫	0.4 g/L 水溶液
尼罗蓝	10.1~11.1 蓝—红	1 g/L 水溶液
茜素黄 R（对硝基苯偶氮水杨酸钠）（第二变色范围）	10.1~12.1 黄—淡紫	1 g/L 水溶液
孔雀绿（第二变色范围）	11.5~13.2 蓝绿—无色	1 g/L 水溶液
酸性靛蓝（靛二磺酸钠，靛胭脂红）	11.6~14.0 蓝—黄	2.5 g/L 乙醇-水（1+1）溶液
达旦黄	12.0~13.0 黄—红	1 g/L 水溶液
1，3，5-三硝基苯	12.2~14.0 无色—橙	1 g/L 或 5 g/L 乙醇溶液



对于某些突跃范围较小的滴定反应，需要选用变色范围更窄、变色更敏锐的混合指示剂。混合指示剂是由两种或两种以上不同的酸碱指示剂混合配成，或者是在某种酸碱指示剂中加入一种惰性染料配制而成，由于颜色之间的互补作用，使得变色极为敏锐。配制混合指示剂时，必须注意各组分的比例恰当。

一些常用的混合指示剂及其配制列于表 2.3-2 中。

表 2.3-2　混合酸碱指示剂

混合指示剂组成	变色点 pH	酸色	碱色	备注
1 份 1 g/L 甲基黄乙醇溶液 1 份 1 g/L 亚甲基蓝乙醇溶液①	3.25	蓝紫	绿	pH = 3.2 蓝紫 pH = 3.4 绿
1 份 1 g/L 溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 0.2 g/L 甲基橙水溶液	4.3	橙	蓝绿	pH = 3.5 黄 pH = 4.05 绿黄 pH = 4.3 浅绿
3 份 1 g/L 溴甲酚绿乙醇溶液 1 份 2 g/L 甲基红乙醇溶液	5.1	酒红	绿	
1 份 2 g/L 甲基红乙醇溶液 1 份 1 g/L 亚甲基蓝乙醇溶液①	5.4	红紫	绿	pH5.2 红紫 pH5.4 暗蓝 pH = 5.6 绿
1 份 1 g/L 氯酚红钠盐水溶液 1 份 1 g/L 苯胺蓝水溶液	5.8	绿	紫	pH = 5.6 淡紫
1 份 1 g/L 溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 1 g/L 氯酚红钠盐水溶液	6.1	黄绿	蓝紫	pH = 5.4 蓝绿 pH = 5.8 蓝 pH = 6.0 蓝微带紫 pH = 6.0 蓝紫
1 份 1 g/L 溴甲酚紫钠盐水溶液 1 份 1 g/L 溴百里酚蓝钠盐水溶液	6.7	黄	紫蓝	pH = 6.2 黄紫 pH = 6.6 紫 pH = 6.8 蓝紫
1 份 1 g/L 中性红乙醇溶液 1 份 1 g/L 亚甲基蓝乙醇溶液①	7.0	紫蓝	绿	pH = 7.0 蓝紫
1 份 1 g/L 中性红乙醇溶液 1 份 1 g/L 溴百里酚蓝乙醇溶液	7.2	玫瑰	绿	pH = 7.0 玫瑰 pH = 7.2 浅红 pH = 7.4 暗绿
1 份 1 g/L 溴百里酚蓝钠盐水溶液 1 份 1 g/L 酚红钠盐水溶液	7.5	黄	紫	pH = 7.2 暗绿 pH = 7.4 淡紫 pH = 7.6 深紫
1 份 1 g/L 甲酚红钠盐水溶液 3 份 1 g/L 百里酚蓝钠盐水溶液	8.3	黄	紫	pH = 8.2 玫瑰 pH = 8.4 紫
1 份 1 g/L 酚酞乙醇溶液 2 份 1 g/L 甲基绿乙醇溶液	8.9	绿	紫	pH = 8.8 浅蓝 pH = 9.0 紫
1 份 1 g/L 百里酚蓝乙醇 – 水（1 + 1）溶液 3 份 1 g/L 酚酞乙醇 – 水（1 + 1）溶液	9.0	黄	紫	从黄到绿再到紫
1 份 1 g/L 酚酞乙醇溶液 1 份 1 g/L 百里酚酞乙醇溶液	9.9	无色	紫	pH = 9.6 玫瑰 pH = 10 紫
2 份 1 g/L 百里酚酞乙醇溶液 1 份 1 g/L 茜素黄乙醇溶液	10.2	黄	紫	
2 份 2 g/L 尼罗蓝水溶液 1 份 1 g/L 茜素黄乙醇溶液	10.8	绿	红棕	

① 该溶液应贮存于棕色瓶。

（2）电位滴定

将 pH 电极和参比电极（如饱和甘汞电极）浸入被滴定的溶液中，连接电位差计，在搅拌下加入滴定剂，并检测滴定体系相应的 pH 值变化。根据滴定剂体积 V 与相应 pH 值数据绘制 pH ~ V 曲线，或者对滴定剂体积 V 与相应的 pH 值数据进行数学计算处理（如二次微商法），就可测得酸碱滴定的终点。

1.1.2　滴定剂的配制与标定

酸碱滴定时，采用的滴定剂均为强酸（如 HCl）溶液或强碱（如 NaOH）溶液，通常浓度为 0.1 mol/L，有时也可根据需要采用 1 mol/L 或 0.01 mol/L 浓度的溶液。

酸、碱滴定剂的配制采用间接法，先配成接近于所需浓度的溶液，然后用基准物质进行标定。标定 HCl 溶液常用的基准物质有无水碳酸钠和硼砂，标定 NaOH 溶液的常用基准物质有邻苯二甲酸氢钾和草酸等。

（1）无水碳酸钠（Na_2CO_3）

碳酸钠容易吸收空气中的水分和 CO_2，使用前应在 270℃ ± 10℃加热一小时，并注意密闭保存于干燥器中。

用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时的反应为

$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2CO_3 \rightarrow H_2O + CO_2\uparrow$$

滴定时可用甲基橙作指示剂，但终点时变色不够敏锐。也可选用甲基红作指示剂，当滴定到刚变红色时，将溶液煮沸除去 CO_2，则指示剂又回到碱色，再继续滴定到溶液变成橙红色即达终点。

（2）硼砂（$Na_2B_4O_7\cdot10H_2O$）

硼砂在相对湿度为 39% ~ 99%（20℃）时都很稳定，但是当相对湿度低于 39%时易部分风化，因此应保存在相对湿度为 60%的恒湿器（下置饱和的蔗糖和食盐溶液）中。

硼砂的水溶液可以看作是浓度相等的 H_3BO_3 和 $H_2BO_3^-$ 的混合溶液

$$B_4O_7^{2-} + 5H_2O \longrightarrow 2H_3BO_3 + 2H_2BO_3^-$$

H_3BO_3 很弱，但其共轭碱 $H_2BO_3^-$ 有较强碱性，可用强酸滴定，反应为

$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

滴定选用甲基红为指示剂，终点时溶液呈橙红色，变色十分明显。

（3）邻苯二甲酸氢钾（$KHC_8H_4O_4$）

邻苯二甲酸氢钾不含结晶水，不吸潮，容易保存。它的 $K_{a_2} = 3.9\times10^{-6}$，标定 NaOH 时的反应为

$$C_6H_4(COOH)(COOK) + NaOH \longrightarrow C_6H_4(COONa)(COOK) + H_2O$$



滴定时选用酚酞为指示剂。

(4) 草酸 ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$)

草酸在相对湿度 5～95%时很稳定，不吸水也不风化。$H_2C_2O_4$ 的 $K_{a_1}=5.6\times10^{-2}$，$K_{a_2}=5.1\times10^{-5}$，标定 NaOH 溶液时反应为

$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

滴定时可选用酚酞作指示剂。

1.1.3 溶液 pH 值的近似计算

滴定体系的 pH 值通常可以应用下列计算式作近似计算

强酸　　$pH = -\lg c_{酸}$

强碱　　$pH = 14.00 + \lg c_{碱}$

弱酸　　$pH = -\lg\sqrt{K_a c_{酸}} = \frac{1}{2}pK_a - \frac{1}{2}\lg c_{弱酸}$

弱碱　　$pH = 14.00 + \lg\sqrt{K_b c_{碱}} = 14.00 - \frac{1}{2}pK_b + \frac{1}{2}\lg c_{弱碱}$

弱酸强碱盐　　$pH = 14.00 + \lg\sqrt{\frac{10^{-14}c_{盐}}{K_a}} = 7.00 + \frac{1}{2}pK_a + \frac{1}{2}\lg c_{盐}$

二元酸的酸性盐　　$pH = -\lg\sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{K_{a_1}+c}} = \frac{1}{2}pK_{a_1} + \frac{1}{2}pK_{a2} - \frac{1}{2}\lg c_{盐} + \frac{1}{2}\lg(K_{a1}+c_{盐})$

弱酸及其共轭碱组成的缓冲溶液

$$pH = pK_a + \lg\frac{[C_{碱}]+[H^+]-[OH^-]}{[C_{酸}]-[H^+]+[OH^-]} \quad (2.3\text{-}1)$$

1.1.4 一些常见酸碱的离解平衡常数

酸碱滴定的完全程度与酸碱的强度（可以用 K_a 或 K_b 来表征）相关。表 2.3-3 列出了一些常见酸碱在水溶液中的离解平衡常数

表 2.3-3　一些常见酸碱在水溶液中的离解平衡常数（25℃）

(1) 酸

化合物	分子式	分步	$I=0$		$I=0.1$	
			K_a	pK_a	K_a^M	pK_a^M
砷酸	H_3AsO_4	K_1	6.5×10^{-3}	2.19	8×10^{-3}	2.1
		K_2	1.15×10^{-7}	6.94	$2\times10-7$	6.7
		K_3	3.2×10^{-12}	11.50	6×10^{-12}	11.2
亚砷酸	H_3AsO_3	K_1	6.0×10^{-10}	9.22	8×10^{-10}	9.1
		K_2			8×10^{-13}	12.1
		K_3			4×10^{-14}	13.4
硼酸	H_3BO_3	K_1	5.8×10^{-10}	9.24		
		K_2	1.8×10^{-13}	12.74		
		K_3	1.58×10^{-14}	13.80		
碳酸	CO_2+H_2O	K_1	4.3×10^{-7}	6.37	5×10^{-7}	6.3
		K_2	4.8×10^{-11}	10.32	8×10^{-11}	10.1
铬酸	H_2CrO_4	K_1	0.16	0.8	2×10^{-1}	0.7
		K_2	3.2×10^{-7}	6.50	6×10^{-7}	6.2
	$2HCrO_4^- = Cr_2O_7^{2-} + H_2O$		$\lg K=1.64$		$\lg K=1.5$	
氢氰酸	HCN		4.9×10^{-10}	9.31	6×10^{-10}	9.2
氢氟酸	HF		6.8×10^{-4}	3.17	8.9×10^{-4}	3.05
亚硝酸	HNO_2		5.1×10^{-4}	3.29	6×10^{-4}	3.2
磷酸	H_3PO_4	K_1	6.9×10^{-3}	2.16	1×10^{-2}	2.0
		K_2	6.2×10^{-8}	7.21	1.3×10^{-7}	6.9
		K_3	4.8×10^{-13}	12.32	2×10^{-12}	11.7
硫化氢	H_2S	K_1	8.9×10^{-8}	7.05	1.3×10^{-7}	6.9
		K_2	1.20×10^{-13}	12.92	3×10^{-13}	12.6



续表 2.3-3

(1) 酸

化合物	分子式	分步	$I=0$		$I=0.1$	
			K_a	pK_a	K_a^M	pK_a^M
硫酸	H_2SO_4	K_1	1×10^3	-3		
		K_2	1.1×10^{-2}	1.94	1.6×10^{-2}	1.8
亚硫酸	H_2SO_3	K_1	1.29×10^{-2}	1.89	1.6×10^{-2}	1.8
		K_2	6.3×10^{-8}	7.20	1.6×10^{-7}	6.8
硅酸	H_2SiO_3	K_1	1.7×10^{-10}	9.77	3×10^{-10}	9.6
		K_2	1.58×10^{-12}	11.80	2×10^{-13}	12.7
硫氰酸	HSCN		1.41×10^{-1}	0.85		
甲酸	HCOOH		1.7×10^{-4}	3.77	2.2×10^{-4}	3.65
乙酸	CH_3COOH		1.754×10^{-5}	4.756	2.2×10^{-5}	4.65
一氯乙酸	$ClCH_2COOH$		1.38×10^{-3}	2.86	2×10^{-3}	2.7
二氯乙酸	$Cl_2CHCOOH$		5.5×10^{-2}	1.26	8×10^{-2}	1.1
三氯乙酸	Cl_3CCOOH		2.2×10^{-1}	0.66	3×10^{-1}	0.5
苯甲酸	C_6H_5COOH		6.2×10^{-5}	4.21	8×10^{-5}	4.1
苯酚	C_6H_5OH		1.12×10^{-10}	9.95	1.6×10^{-10}	9.8
草酸	$H_2C_2O_4$	K_1	5.6×10^{-2}	1.25	8×10^{-2}	1.1
		K_2	5.1×10^{-5}	4.29	1×10^{-4}	4.0
乳酸	$CH_3CHOHCOOH$		1.32×10^{-4}	3.88	1.7×10^{-4}	3.76
邻-苯二甲酸	$C_6H_4(COOH)_2$	K_1	1.122×10^{-3}	2.950	1.6×10^{-3}	2.8
		K_2	3.91×10^{-6}	5.408	8×10^{-6}	5.1
d-酒石酸	CHOHCOOH | CHOHCOOH	K_1	9.1×10^{-4}	3.04	1.3×10^{-3}	2.9
		K_2	4.3×10^{-5}	4.37	8×10^{-5}	4.1
氨基乙酸盐	$^+NH_3CH_2COOH$	K_1	4.5×10^{-3}	2.35	3×10^{-3}	2.5
		K_2	1.7×10^{-10}	9.78	2×10^{-10}	9.7
抗坏血酸	OCOCOHCOHCH- └──────┘ -CHOHCH₂OH	K_1	6.8×10^{-5}	4.17	8.9×10^{-5}	4.05
		K_2	2.8×10^{-12}	11.56	5×10^{-12}	11.3
柠檬酸	CH_2COOH | COHCOOH | CH_2COOH	K_1	7.4×10^{-4}	3.13	1×10^{-3}	3.0
		K_2	1.7×10^{-5}	4.76	4×10^{-5}	4.4
		K_3	4.0×10^{-7}	6.40	8×10^{-7}	6.1
乙二胺四乙酸	H_6-EDTA^{2+}	K_1			1.3×10^{-1}	0.9
		K_2			3×10^{-2}	1.6
		K_3			8.5×10^{-3}	2.07
		K_4			1.8×10^{-3}	2.75
		K_5	5.4×10^{-7}	6.27	5.8×10^{-7}	6.24
		K_6	1.12×10^{-11}	10.95	4.6×10^{-11}	10.34

(2) 碱

化合物	分子式	分步	$I=0$		$I=0.1$	
			K_b	pK_b	K_b^M	pK_b^M
氨	NH_3		1.8×10^{-5}	4.75	2.3×10^{-5}	4.63
联氨	H_2NNH_2	K_1	9.8×10^{-7}	6.01	1.3×10^{-6}	5.9
		K_2	1.32×10^{-15}	14.88		

续表 2.3-3

(2) 碱

化合物	分子式	分步	$I=0$		$I=0.1$	
			K_b	pK_b	K_b^M	pK_b^M
羟胺	NH_2OH		9.1×10^{-9}	8.04	1.6×10^{-8}	7.8
甲胺	CH_3NH_2		4.2×10^{-4}	3.38		
乙胺	$C_2H_5NH_2$		4.3×10^{-4}	3.37		
二甲胺	$(CH_3)_2NH$		5.9×10^{-4}	3.23		
二乙胺	$(C_2H_5)_2NH$		8.5×10^{-4}	3.07		
乙醇胺	$HOC_2H_4NH_2$		3×10^{-5}	4.5		
三乙醇胺	$N(C_2H_4OH)_3$		5.8×10^{-7}	6.24	1.3×10^{-8}	7.9
六次甲基四胺	$(CH_2)_6N_4$		1.35×10^{-9}	8.87	1.8×10^{-9}	8.75
乙二胺	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	K_1	8.5×10^{-5}	4.07		
		K_2	7.1×10^{-8}	7.15		
吡啶	C_5H_5N		1.8×10^{-9}	8.74	1.6×10^{-9}	8.79 ($I=0.5$)

1.1.5 酸碱滴定法的应用

(1) 硼酸测定——极弱酸(碱)的滴定

对于一些极弱的酸(碱),有时可通过化学反应使其转变为较强的酸(碱)再进行滴定,即所谓强化法。如通过氧化还原反应,以碘、溴水或过氧化氢将弱酸 H_2SO_3 氧化为 H_2SO_4,再用 NaOH 标准溶液滴定。也可利用生成络合物的方法使弱酸强化,如:硼酸是一种极弱的酸($K_a=5.8\times10^{-10}$),不能直接用 NaOH 溶液直接滴定。但如果加入甘露醇,将生成稳定的络合物,酸性大为增强,可用酚酞为指示剂,以 NaOH 准确滴定。实际工作中,一般在 100 mL 溶液中加入 2~5 g 甘露醇。

(2) 铵盐中氮的测定

常见的铵盐 $(NH_4)_2SO_4$、NH_4Cl 为强酸弱碱盐,虽然具有酸性,但酸性太弱,不能直接用 NaOH 溶液滴定。一般可采用以下两种方法进行测定。

1) 蒸馏法　将铵盐试样置于蒸馏瓶中,加入过量 NaOH 使 NH_4^+ 转化为 NH_3,再行蒸馏。把蒸馏出来的 NH_3 吸收于过量的 HCl 标准溶液中,再用 NaOH 标准溶液回滴多余的 HCl,就可测得氮的含量。滴定采用甲基红为指示剂。

也可把蒸出的 NH_3 吸收在过量的 H_3BO_3 溶液中,以甲基红作指示剂,用 HCl 标准溶液滴定生成的 $H_2BO_3^-$。

对于有机含氮化合物,需要先用 H_2SO_4 和 K_2SO_4 溶液处理(通常还加入铜盐或硒盐作催化剂),使有机物中的氮定量转化为 NH_4^+,而碳和氢被氧化成 CO_2 和 H_2O,然后加入过量 NaOH 溶液,按上述蒸馏法进行测定。此方法称作克氏(Kjeldahl)定氮法。

2) 甲醛法　甲醛法为置换滴定法。甲醛能迅速地与铵盐作用,生成质子化的六次甲基四胺和 H^+:

$$4NH_4^+ + 6HCHO \xlongequal{} (CH_2)_6N_4H^+ + 3H^+ + 6H_2O$$

然后以酚酞作指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定所有的 H^+。

(3) 氟硅酸钾法测定硅

通常采用重量法测定硅酸盐试样中的 SiO_2 含量,而采用氟硅酸钾法则比较快速简便,也能满足一般生产中例行分析的要求。

将硅酸盐试样用碱熔融分解后,转化为可溶性硅酸盐。溶解并调节成强酸性(如 3~4 mol/L HNO_3 溶液),在有足量 KCl 存在下加入 KF,硅酸以微溶的 K_2SiF_6 形式沉淀。将沉淀过滤、洗涤,中和剩余游离酸后,加入沸水,使沉淀水解并释放出 HF,用 NaOH 标准溶液滴定 HF 而求得 SiO_2 含量。因为有氟化物存在,所以实验需要在塑料器皿中进行。

有关反应如下

$$H_2SiO_3 + 6KF + 4HNO_3 \xlongequal{} K_2SiF_6\downarrow + 4KNO_3 + 3H_2O$$

$$K_2SiF_6 + 3H_2O \xlongequal{} 2KF + H_2SiO_3 + 4HF$$

$$HF + NaOH \xlongequal{} NaF + H_2O$$

表 2.3-4 列出了一些酸碱滴定分析的实例。

表 2.3-4　酸碱滴定应用实例

试样	被测组分	测定方法要点
钛合金	Al (≥5%)	试样以 H_2SO_4 (1+1) 溶解后,滴加 HNO_3 并除去氧化氮。加 250 g/L NaOH 溶液以沉淀 Fe^{3+}、Ti^{4+},消除干扰。取滤液加 250 g/L 酒石酸钾钠溶液,以酚酞为指示剂,用 HCl (1+1) 中和至无色,再用 0.1 mol/L NaOH 中和至溶液刚呈微红色。以 0.1g/L HCl 标准溶液滴加至红色恰好褪去。加入 1 mL 250 g/L KF 溶液,所游离出的 KOH 用 0.1 mol/L HCl 标准溶液滴定至红色消失。再加 1 mL 250 g/L KF 溶液并用 HCl 滴定,直至加入 KF 后不再出现红色为终点



续表 2.3-4

试样	被测组分	测定方法要点
钢铁	B (≥0.1%)	试样以 HCl-HNO_3 溶解，加 H_2SO_4（1+1）和 H_3PO_4（1+1），加热蒸发至冒白烟。加入甲醇蒸馏，用 NaOH 溶液吸收生成的硼酸甲酯。蒸干吸收液以除去甲醇后，残渣溶于水。加 H_2SO_4（1+5）并加热除去 CO_2。冷却，相继用 4 mol/L 和 0.05 mol/L NaOH 标准溶液准确调节至 pH=6.8（pH 计指示）。加 7 g 甘露醇溶解后，再用 0.05 mol/L NaOH 标准溶液滴定至 pH6.8
钢铁	N	试样以 HCl 溶解（HCl 不易溶解者可加 H_2O_2），滤去残渣。滤液中加 500 g/L NaOH 溶液，水蒸气蒸馏，用硼酸溶液吸收蒸出的 NH_3。以甲基红-次甲基蓝混合指示剂，用氨基磺酸标准溶液滴定。不溶残渣用 H_2SO_4（加 K_2SO_4 及 $CuSO_4$）溶解，加入 500 g/L NaOH 溶液，与前滤液同样处理，并用氨基磺酸标准溶液滴定。根据两次滴定的合量计算氮的含量
钢铁	N	试样置于锥形瓶中，用 HCl、H_2O_2 溶解。加入 300 g/L NaOH 溶液，立即塞上氮气球，加热蒸馏。吸收器内先预置 20 ml 水，加甲基红-次甲基蓝混合指示剂，用 1~2 滴 0.005 mol/L NaOH 溶液使呈绿色后，再用 H_2SO_4 标准溶液滴定至红紫色。当吸收器内溶液由红紫色变成绿色时，开始滴加 H_2SO_4 标准溶液，直至溶液呈稳定的红紫色不褪为终点
钢铁	P (≥0.01%)	试样用 HNO_3（1+1）分解，滴加 $KMnO_4$ 溶液并煮沸，使 P 氧化为 H_3PO_4。加 NH_3 水中和至溶液出现棕色 $Fe(OH)_3$ 沉淀，加 HNO_3 使沉淀溶解并略过量，再加钼酸铵溶液，于水浴加热至约 50℃，充分振荡。放置后过滤，将沉淀连同滤纸转移入原锥形瓶中，加过量的 0.1 mol/L NaOH 标准溶液溶解沉淀，以酚酞为指示剂，用 0.1 mol/L HNO_3 标准溶液滴定至红色消失为终点
钢铁及合金	S	试样于卧式炉或电弧炉中经 1 500~1 600℃高温燃烧，生成的 SO_2 以含有 H_2O_2 的水溶液吸收，以甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，用 NaOH 标准溶液滴定至红色变绿即为终点
钢及铸铁	S	试样置于管式电炉中燃烧，生成的 SO_2 以含有 K_2SO_4 和 H_2O_2 的水溶液吸收，以甲基红-次甲基蓝混合指示剂，用硼酸钠标准溶液滴定至试液呈灰绿色不变即为终点
铌合金	Si (≥0.5%)	试样以 HNO_3、HF 和 KF 分解，于 10~15℃冷却 20 min，使氟硅酸钾沉淀完全。过滤，将沉淀连同滤纸转移入原塑料杯中，加温水煮沸，以酚酞为指示剂，用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至试液呈微红色即为终点
硅铁 硅锰铁	Si	试样于 60~70℃溶于 HNO_3、HF、H_2O_2 混合溶剂，加水稀释，加酸度为 3~5 mol/L 的酒石酸-尿素混合液，再加少许纸浆、2 g KCl，温度低于 25℃，搅拌并放置 15 min，过滤，将沉淀及滤纸置于原塑料杯中，加中性沸水，以溴百里酚蓝-酚红混合指示剂，在 80~90℃用 NaOH 标准溶液滴定至试液呈鲜明紫色即为终点
钢铁	W	试样分解后加浓 HNO_3，使 W 成为 H_2WO_4 沉淀，蒸发至 25~30 ml，加动物胶和热水，在 70~80℃保温半小时，过滤，洗涤，沉淀转移至原烧杯中，加热水煮沸。加入过量 NaOH 标准溶液及酚红指示剂，煮沸，用酸标准溶液滴定至橙色。再加入适当过量的 $BaCl_2$ 溶液，煮沸，加入 NaOH 标准溶液 0.5 ml，用酸标准溶液继续滴定至纯黄色

1.2 螯合滴定法

螯合滴定法是以螯合物的形成反应为基础的滴定分析方法，所用螯合滴定剂主要是氨羧络合剂，即一类含有氨基二乙酸-N$(CH_2COOH)_2$ 基团的有机络合剂。这类络合剂中含有络合能力很强的氨氮和羧氧两种配位原子，能与多数金属离子形成稳定的可溶性螯合物。目前，最重要的氨羧络合剂是乙二胺四乙酸，简称为 EDTA，也常用 H_4Y 表示。在酸度很高时，H_4Y 还可以接受质子，转变为六元酸形式 H_6Y^{2+}。当溶液 pH 不同时，有 H_6Y^{2+}、H_5Y^{+}、H_4Y、H_3Y^{-}、H_2Y^{2-}、HY^{3-}、Y^{4-} 七种存在形式。

作为多元酸，EDTA 失质子的各级离解平衡常数（省略电荷）表达为

$$K_1=\frac{[H][H_5Y]}{[H_6Y]}=10^{-0.90}\qquad K_2=\frac{[H][H_4Y]}{[H_5Y]}=10^{-1.60}$$
$$K_3=\frac{[H][H_3Y]}{[H_4Y]}=10^{-2.07}\qquad K_4=\frac{[H][H_2Y]}{[H_3Y]}=10^{-2.75}$$
$$K_5=\frac{[H][HY]}{[H_2Y]}=10^{-6.24}\qquad K_6=\frac{[H][Y]}{[HY]}=10^{-10.34}\tag{2.3-2}$$

而 EDTA 的各级累积质子化常数为

$$\beta_1=\frac{1}{K_6}=10^{10.34}\qquad \beta_2=\frac{1}{K_6K_5}=10^{16.58}$$
$$\beta_3=\frac{1}{K_6K_5K_4}=10^{19.33}\qquad \beta_4=\frac{1}{K_6K_5K_4K_3}=10^{21.40}$$
$$\beta_5=\frac{1}{K_6K_5K_4K_3K_2}=10^{23.00}\qquad \beta_6=\frac{1}{K_6K_5K_4K_3K_2K_1}=10^{23.90}\tag{2.3-3}$$

由于 EDTA 在水中的溶解度很小，100 ml 所以实际滴定中使用的是其二钠盐 $Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$，也称作 EDTA。$Na_2H_2Y\cdot 2H_2O$ 可以精制成基准试剂，直接配制标准溶液；也可配制后用基准物质氧化锌或纯金属锌、铜等标定浓度。

利用 EDTA 的螯合滴定法可以直接或间接测定约 70 种元素。

1.2.1 EDTA-M 螯合物

(1) EDTA-M 螯合物的稳定常数

EDTA 能与 50 多种金属离子形成稳定的可溶性螯合物。除了极少数金属离子如 Zr（Ⅳ）、Mo（Ⅴ）等之外，一般金属离子与 EDTA 的络合比均为 1:1。

螯合物的稳定性大小可用稳定常数（也称生成常数、形

成常数）K 或累积稳定常数 β 来表示。稳定常数越大，螯合物越稳定。稳定常数的大小与金属离子的本身特性以及溶液的温度、离子强度等有关。

若略去电荷作简化书写，以［MY］表示生成的螯合物 MY 的平衡浓度，以［M］表示金属离子的平衡浓度，［Y］表示 Y^{4-} 的平衡浓度，则有

$$M + Y \rightleftharpoons MY \qquad K_{MY} = \frac{[MY]}{[M][Y]} \qquad (2.3\text{-}4)$$

表 2.3-5 列出了常见金属离子与 EDTA 所形成螯合物的稳定常数。

表 2.3-5 M－EDTA 螯合物的 $\lg K_{MY}$

（离子强度 $I=0.1$，$t=20℃$）

M	$\lg K_{MY}$	M	$\lg K_{MY}$	M	$\lg K_{MY}$	M	$\lg K_{MY}$
Li^{+}	2.8	La^{3+}	15.4	Fe^{3+}	25.1	Al^{3+}	16.1
Na^{+}	1.7	Ce^{3+}	16.0	Co^{2+}	16.3	Ga^{3+}	20.3
Be^{2+}	9.3	Ti^{3+}	21.3	Co^{3+}	36	In^{3+}	25.0
Mg^{2+}	8.7	TiO^{2+}	17.3	Ni^{2+}	18.6	Tl^{3+}	22.5
Ca^{2+}	10.7	VO^{2+}	18.8	Cu^{2+}	18.8	Sn^{2+}	22.1
Sr^{2+}	8.6	VO_2^{+}	18.1	Ag^{+}	7.3	Pb^{2+}	18.0
Ba^{2+}	7.8	Cr^{3+}	23	Zn^{2+}	16.5	Bi^{3+}	27.9
Sc^{3+}	23.1	Mn^{2+}	14.0	Cd^{2+}	16.5	Th^{4+}	23.2
Y^{3+}	18.1	Fe^{2+}	14.3	Hg^{2+}	21.8	U（Ⅳ）	25.8

（2）EDTA－M 螯合物的条件稳定常数

溶液酸度、介质组成等条件的改变，也会引起 H^{+}、OH^{-}、掩蔽剂、缓冲剂及各种络合剂等与 M 或 Y 发生副反应，能够影响螯合物的稳定性。这些影响可由条件稳定常数（或称表观稳定常数）K'_{MY} 和副反应系数 α（α_M 和 α_Y）来加以表征。

$$\alpha_M = \frac{[M']}{[M]} \qquad \alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]}$$

$$K'_{MY} = \frac{[(MY)']}{[M'][Y']} = \frac{[MY]\alpha_{MY}}{[M][Y]\alpha_M\alpha_Y} = K_{MY}\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y} \qquad (2.3\text{-}5)$$

式中［M′］表示所有未生成 MY 的金属离子各种存在形式的总浓度，［Y′］表示所有未生成 MY 的 EDTA 各种存在形式的总浓度。副反应系数 α 越大，表明这一副反应越严重，将使 K'_{MY} 越小，主反应受到的影响也就越大。

1）酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$　螯合滴定中，体系的酸度条件首先影响到 EDTA 的存在形式和螯合能力，也影响到金属离子的存在形式，以及体系中其它辅助试剂的一系列平衡。［H^{+}］的增加将使［Y］降低，这一由于酸度引起的副反应对主反应的影响称为酸效应，其酸效应系数 $\alpha_{Y(H)}$ 为：

$$\alpha_{Y(H)} = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y]+[HY]+[H_2Y]+[H_3Y]+[H_4Y]+[H_5Y]+[H_6Y]}{[Y]}$$

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + \frac{[H^+]}{K_6} + \frac{[H^+]^2}{K_5K_6} + \frac{[H^+]^3}{K_4K_5K_6} + \cdots + \frac{[H^+]^6}{K_1K_2K_3K_4K_5K_6} \qquad (2.3\text{-}6)$$

式中，K 指 Y 作为六元酸的离解平衡常数 K_a。如果用质子化常数（也称稳定常数）K_{H_nY} 或累积质子化常数（也称累积稳定常数）β_i 来表示，则有

$$\alpha_{Y(H)} = 1 + K_{HY}[H^+] + K_{HY}K_{H_2Y}[H^+]^2 + K_{HY}K_{H_2Y}K_{H_3Y}[H^+]^3 + K_{HY}K_{H_2Y}K_{H_3Y}K_{H_4Y}[H^+]^4 + K_{HY}K_{H_2Y}K_{H_3Y}K_{H_4Y}K_{H_5Y}[H^+]^5 + K_{HY}K_{H_2Y}K_{H_3Y}K_{H_4Y}K_{H_5Y}K_{H_6Y}[H^+]^6$$

$$= 1 + \beta_1[H^+] + \beta_2[H^+]^2 + \beta_3[H^+]^3 + \beta_4[H^+]^4 + \beta_5[H^+]^5 + \beta_6[H^+]^6 \qquad (2.3\text{-}7)$$

不同 pH 时 EDTA 的酸效应系数以 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值形式列于表 2.3-6。

表 2.3-6 EDTA 的 $\lg\alpha_{Y(H)}$ 值

pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$	pH	$\lg\alpha_{Y(H)}$
0	24.0	2.8	11.3	5.4	5.8	8.5	1.8
0.4	21.6	3.0	10.8	5.8	5.1	9.0	1.4
0.8	19.4	3.4	9.9	6.0	4.8	9.5	0.9
1.0	18.3	3.8	9.0	6.4	4.2	10.0	0.5
1.4	16.3	4.0	8.6	6.8	3.6	11.0	0.1
1.8	14.6	4.4	7.8	7.0	3.4	12.0	0.01
2.0	13.8	4.8	7.0	7.5	2.9		
2.4	12.4	5.0	6.6	8.0	2.3		

2）共存金属离子 N 引起的副反应系数 $\alpha_{Y(N)}$　如果溶液中除被测金属离子 M 外，还有其它共存金属离子 N，且 N 也能与 Y 形成螯合物 NY，那么 Y 与 N 的副反应也可能影响主反应。这一由 N 引起的副反应系数用 $\alpha_{Y(N)}$ 来表示为

$$\alpha_{Y(N)} = \frac{[Y]+[NY]}{[Y]} = 1 + \frac{[NY]}{[Y]} = 1 + [N]K_{NY} \qquad (2.3\text{-}8)$$

实际上，Y 的副反应系数 α_Y 同时包括 $\alpha_{Y(H)}$ 和 $\alpha_{Y(N)}$ 二项：

$$\alpha_Y = \frac{[Y']}{[Y]} = \frac{[Y]+[HY]+[H_2Y]+\cdots+[H_6Y]+[NY]}{[Y]}$$

$$= \alpha_{Y(H)} + [N]K_{NY}$$

$$= \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} - 1 \approx \alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)} \qquad (2.3\text{-}9)$$

3）其他络合效应系数 $\alpha_{M(L)}$　若溶液中还存有其它络合剂 L，且 L 与 M 发生络合，也将影响 M_Y 的形成。这类副反应称作络合效应，络合效应系数以 $\alpha_{M(L)}$ 表示。如果仅考虑 M 同络合剂 L 之间发生的副反应，则有

$$\alpha_{M(L)} = \frac{[M']}{[M]} = \frac{[M]+[ML]+[ML_2]+\cdots+[ML_n]}{[M]}$$

$$= 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \cdots + \beta_n[L]^n \qquad (2.3\text{-}10)$$

式中 β_1、$\beta_2\cdots\beta_n$ 为相应的各级累积稳定常数。

如果溶液中同时存在两种其它络合剂 L 和 L′，且都能与 M 生成络合物，就有

$$\alpha_M = \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(L')} - 1 \approx \alpha_{M(L)} + \alpha_{M(L')} \qquad (2.3\text{-}11)$$

4）条件稳定常数　利用副反应系数，可对螯合反应的稳定常数进行校正，得到条件稳定常数 $K_{MY'}$。

$$K'_{MY} = K_{MY}\frac{\alpha_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y} \qquad (2.3\text{-}12)$$

取对数即得

$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg\alpha_M - \lg\alpha_Y + \lg\alpha_{MY} \qquad (2.3\text{-}13)$$

一般仅讨论不利于主反应进行的 α_M 和 α_Y，得

$$K'_{MY} = \frac{K_{MY}}{\alpha_M\alpha_Y}$$



或
$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg\alpha_M - \lg\alpha_Y \quad (2.3\text{-}14)$$
若 $\alpha_{Y(H)}$ 与 $\alpha_{Y(N)}$ 共存，$\alpha_{M(L)}$ 与 $\alpha_{M(L')}$ 共存，则有
$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg(\alpha_{M(L)} + \alpha_{M(L')}) - \lg(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)}) \quad (2.3\text{-}15)$$
当 $(\alpha_{M(L)} + \alpha_{M(L')})$ 中的某一项显著地小于其中另一项，或 $(\alpha_{Y(H)} + \alpha_{Y(N)})$ 中的某一项显著地小于其中另一项时，可予以忽略。

设若生成螯合物的主反应仅受到酸效应影响，则条件稳定常数 K'_{MY} 为
$$\lg K'_{MY} = \lg K_{MY} - \lg\alpha_{Y(H)} \quad (2.3\text{-}16)$$

表 2.3-7 列出了不同 pH 值时，EDTA 与几种常见金属离子所生成的螯合物的条件稳定常数 $\lg K'_{MY}$ 值。

表 2.3-7　M－EDTA 在不同 pH 时的条件稳定常数 $\lg K_{MY'}$ 值（离子强度 $I = 0.1$，$t = 20℃$）

M	pH													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag^+				0.7	1.7	2.8	3.9	5.0	5.9	6.8	7.1	6.8	5.0	2.2
Al^{3+}	0.5	3.2	5.6	7.7	9.7	10.5	8.6	6.6	4.6	2.5				
Ba^{2+}					1.4	3.1	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi^{3+}	5.5	8.8	10.7	11.9	12.9	13.7	14.0	14.1	14.0	13.9	13.3	12.4	11.4	10.4
Ca^{2+}				2.3	4.2	6.0	7.3	8.4	9.3	10.2	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd^{2+}	1.2	4.0	6.1	8.0	10.0	11.8	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co^{2+}	1.2	3.9	6.0	7.9	9.8	11.6	12.9	13.9	14.5	14.7	14.0	12.1		
Cu^{2+}	3.6	6.3	8.4	10.3	12.3	14.1	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe^{2+}		1.7	3.8	5.8	7.8	9.6	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe^{3+}	8.4	11.7	14.0	14.8	14.9	14.7	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3			
Hg^{2+}	6.7	9.4	11.2	11.4	11.4	11.2	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
La^{3+}		1.9	4.7	6.9	8.9	10.7	12.0	13.1	14.0	14.6	14.3	13.5	12.5	11.5
Mg^{2+}					2.2	4.0	5.3	6.4	7.3	8.2	8.5	8.2		
Mn^{2+}		1.6	3.7	5.6	7.5	9.3	10.6	11.7	12.6	13.4	13.4	12.6	11.6	10.6
Ni^{2+}	3.6	6.3	8.3	10.2	12.1	13.9	15.2	16.3	17.1	17.4	16.9	15.3		
Pb^{2+}	2.6	5.4	7.4	9.5	11.5	13.3	14.5	15.2	15.2	14.8	13.9	10.6	7.6	4.6
Sr^{2+}					2.1	3.9	5.2	6.3	7.2	8.1	8.5	8.6	8.5	
Th^{4+}	6.0	9.7	12.5	14.6	15.9	16.8	17.4	18.2	19.1	20.0	20.4	20.5	20.5	20.5
Zn^{2+}	1.3	4.0	6.1	8.0	10.0	11.8	13.1	14.2	14.9	13.6	11.0	8.0	4.7	1.0

（3）影响滴定反应完全程度的因素

在螯合滴定分析中，被滴定金属离子的浓度 C_M 和螯合物 MY 的稳定性都会影响滴定反应的完全程度。在特定条件下，$C_M K'_{MY}$ 越大，滴定反应就进行得越完全。当 $C_M K'_{MY}$ 足够大（一般认为 $\lg C_M K'_{MY} \geqslant 6.0$）时，就可能进行准确滴定。

1.2.2　螯合滴定的指示剂

螯合滴定时，确定滴定终点的方法很多，如利用仪器确定终点的光度滴定法、电位滴定法等，但常用的还是以金属指示剂的变色来指示终点。

金属指示剂本身也是一种络合剂，能同金属离子形成与指示剂本身颜色不同的有色络合物。若以 In 表示金属指示剂，MIn 表示生成的有色络合物，则有

$$\underset{\text{甲色}}{In + M} \rightleftharpoons \underset{\text{乙色}}{MIn}$$

$$K_{NI}I_n = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

许多金属指示剂还具有酸碱指示剂的性质，在不同的 pH 范围内会呈现不同颜色。

这种酸碱特性限制了金属指示剂使用的 pH 范围，所以金属指示剂只能在其颜色与 MIn 颜色有明显差别的 pH 范围内使用。如常用的指示剂二甲酚橙是一多元酸，在 $pH < 6.3$ 时的存在形式 H_7In^+ 至 H_3In^{3-} 均为黄色，在 $pH > 6.3$ 时的存在形式 H_2In^{4-} 至 In^{6-} 均为红色。而二甲酚橙与金属离子的络合物均为红紫色，为与二甲酚橙本身的黄色有明显差别，二甲酚橙就只能在 $pH < 6.3$ 的酸性溶液中使用。

判断指示剂是否可用，主要还是根据其稳定性，即要求 MIn 的稳定性要恰当。同时，指示剂与金属离子的反应必须迅速，且有良好的可逆性，才能用于滴定。

实际应用中应当注意指示剂的分解变质问题以及封闭和僵化现象。易变质的指示剂需新鲜配制，或以惰性盐稀释制成固体指示剂使用。为消除封闭现象，常需加入掩蔽剂，使封闭指示剂的金属离子生成其他更稳定的络合物，有时还需分离除去产生封闭的金属离子；而为克服僵化现象，可加入乙醇或其他有机溶剂，也可将溶液适当加热来增大其溶解度，加快反应的速度，使终点变色迅速。

（1）常用金属指示剂

表 2.3-8 列出 EDTA 滴定中常用的一些金属指示剂。



表 2.3-8 EDTA 滴定中常用的金属指示剂

金属指示剂	适宜的pH范围	颜色变化		配制方法	应用示例
		指示剂	指示剂与金属离子络合物		
磺基水杨酸 $C_7H_6O_6S$	2	无色	紫红	10%水溶液	Fe^{3+} 红紫→无色（pH=1.5~3，温热，醋酸盐缓冲液）
紫脲酸胺（骨螺紫）$C_8H_8N_6O_6$	<9 9~11	紫中带红 紫	黄 粉红	（1）1%水溶液 （2）0.2 g 指示剂与 100 gNaCl 研细混匀	Ca^{2+} 红→紫蓝（pH=12 NaOH 溶液，乙醇-水 1+3）
					Cu^{2+} 橙→红（pH=4 醋酸盐缓冲液） 黄→紫蓝（pH=7~8 氨缓冲液）
					Co^{2+} 黄→紫蓝（pH=8~10 氨缓冲液）
					Mn^{2+} 橙→红（pH=10 氨缓冲液）
					Ni^{2+} 黄→红紫（pH=8.5~11.5 氨缓冲液）
					Zn^{2+} 粉红→紫蓝（pH=8~9 氨缓冲液）
4-（2-吡啶偶氮）间苯二酚（PAR）$C_{11}H_9N_3O_2$	3~12	黄	红	0.05%或0.2%水溶液	Bi^{3+} 红→黄（pH=1~2 硝酸溶液）
					Cd^{2+} 红→黄（pH=8~11 六次甲基四胺或氨缓冲液）
					Cu^{2+} 红→黄（pH=5~11 六次甲基四胺或氨缓冲液）
					Hg^{2+} 红→黄（pH=3~6 六次甲基四胺）
					In^{3+} 红→黄（pH=2.5 醋酸溶液，加热）
					Mn^{2+} 红→黄（pH=9 氨缓冲液，抗坏血酸）
					Ni^{2+} 红→黄（pH=5 醋酸盐缓冲液，加热）
					Pb^{2+} 红→黄（pH=5~6 六次甲基四胺或氨缓冲液）
					RE 红→黄（pH=6 六次甲基四胺）
					Zn^{2+}_{n} 红→黄（pH=6~11 六次甲基四胺或氨缓冲液）
1-（2-吡啶偶氮）-2-萘酚，（O-PAN）$C_{15}H_{11}N_3O$	2~12	黄	红	0.2%乙醇溶液	Bi^{3+} 红→黄（pH=1~3）
					Cd^{2+} 红→黄（pH=6 醋酸盐缓冲液）
					Cu^{2+} 红→黄（pH=2.5 醋酸盐缓冲液） 紫蓝→黄（pH=10 氨缓冲液）
					In^{3+} 红→黄（pH=2.5 醋酸盐缓冲液）
					Ni^{2+} 粉红→黄（pH=4 醋酸盐缓冲液，加热）
					Zn^{2+} 红→黄（pH=5~7 醋酸盐缓冲液）
酸性铬蓝 K，2-（2-羟基-5-磺基苯偶氮）变色酸 $C_{16}H_{12}N_2O_{12}S_3$	8~13	蓝	红	（1）0.1%乙醇溶液 （2）1 g 指示剂与 100 g K_2SO_4 研细混匀	Ca^{2+} 红→紫（pH=12 NaOH 溶液）
					Cd^{2+} 红→紫蓝（pH=10 氨缓冲液）
					Mg^{2+}，Zn^{2+} 红→蓝（pH=10 氨缓冲液）
					Mn^{2+} 红→蓝（pH=8.5~9 氨缓冲液）
					Pb^{2+} 红→紫蓝（pH=10 氨缓冲液，加酒石酸）
钙镁试剂 $C_{17}H_{14}N_2O_5S_3$	8~12	蓝	橙红	0.05%水溶液或0.1%乙醇溶液	Mg^{2+}，Ca^{2+} 红→蓝（pH=10 氨缓冲液）



续表 2.3-8

金属指示剂	适宜的pH范围	颜色变化		配制方法	应用示例
		指示剂	指示剂与金属离子络合物		
邻苯二酚紫， 儿茶酚紫， 儿茶酚磺酞，(PV) $C_{19}H_{14}O_7S$	3～6 8～10	黄 红紫	蓝 蓝	0.05%～0.1%水溶液	Bi^{3+}　紫→黄（pH＝2～3硝酸） Cd^{2+}，Mg^{2+}，Zn^{2+}　蓝→淡红紫（pH＝10氨缓冲液） Cu^{2+}　蓝→黄（pH＝5～6.3醋酸盐缓冲溶液） Fe^{3+}，In^{3+}　蓝→黄（pH＝5～6醋酸盐缓冲液） Ga^{3+}　蓝→黄（pH＝3.8醋酸盐缓冲液） Ni^{2+}　蓝→红紫（pH＝8～9.3氨缓冲液） Pb^{2+}　蓝→黄（pH＝5.5六次甲基四胺）
铬黑T， 1－（1－羟基－2－萘基偶氮）－6－硝基－2－萘酚－4－磺酸钠，(EBT) $C_{20}H_{13}N_3O_7S$	7～11	蓝	酒红	（1）1 g指示剂与100 gNaCl研细混匀 （2）0.2 g指示剂溶于15 ml三乙醇胺及5 mL乙醇中	Cd^{2+}　红→蓝（pH＝6.8～11.5） In^{3+}　红→蓝（pH＝8～10氨缓冲液，热，加酒石酸） Mg^{2+}　红→蓝（pH＝10氨缓冲溶液） Mn^{2+}　红→蓝（pH＝8～10氨缓冲溶液，加抗坏血酸） Pb^{2+}　红→蓝（pH＝10氨缓冲溶液，加酒石酸） Zn^{2+}　红→蓝（pH＝6.8～10氨缓冲液）
钙试剂， 铬蓝黑R， 1－（2－羟基－1－萘基偶氮）－4－磺基－2－萘酚 $C_{20}H_{14}N_2O_5S$	8～13	蓝	酒红	（1）0.2%水溶液 （2）1 g指示剂与100 gK_2SO_4研细混匀	Ca^{2+}　粉红→蓝（pH＝11.5或pH12.3～13乙胺） Cd^{2+}　粉红→蓝（pH＝11.5氨缓冲液） Mn^{2+}　粉红→蓝（pH＝10氨缓冲液，加抗坏血酸） Mg^{2+}，Zn^{2+}　粉红→蓝（pH＝10氨缓冲液）
二甲酚橙， 3，3′－双［N，N′－二（羧甲基）氨甲基］－邻－甲酚磺酞 (XO) $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$	＜6.3	黄	红紫	0.2%水溶液	Bi^{3+}　红→黄（pH＝1～3硝酸） Cd^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，Hg^{2+}，Y^{3+}　红→黄（pH＝5～6六次甲基四胺或醋酸盐缓冲液） In^{3+}　红紫→黄（pH＝3～4.5醋酸盐缓冲液） Th^{4+}　粉红→黄（pH＝1.6～3.5硝酸）
甲基百里酚蓝 $C_{37}H_{44}N_2O_{13}S$	酸性 7.2～11.5 11.5～12.5 ＞12.5	黄 淡蓝 灰 暗蓝	蓝	1 g指示剂与100 g KNO_3研细混匀	Ba^{2+}　蓝→灰（pH＝10～11氨缓冲液） Ca^{2+}，Sr^{2+}　蓝→灰（pH＝12 NaOH溶液） Bi^{3+}，Th^{4+}　蓝→黄（pH＝1～3硝酸溶液） Cd^{2+}，Hg^{2+}，Mn^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}　蓝→黄（pH＝5～6六次甲基四胺缓冲液） Ca^{2+}，Mg^{2+}　蓝→灰或无色（pH＝11.5氨缓冲液） In^{3+}　蓝→黄（pH＝3～4醋酸缓冲液）



续表 2.3-8

金属指示剂	适宜的pH范围	颜色变化		配制方法	应用示例
		指示剂	指示剂与金属离子络合物		
百里酚酞络合剂（TPC）$C_{38}H_{44}N_2O_{12}$	10～12	浅灰	蓝	（1）0.5%水溶液 （2）1 g指示剂与100 g KNO_3研细混匀	Ba^{2+}，Sr^{2+}，Mg^{2+}　蓝→绿黄（pH = 10～11氨缓冲液） Ag^+　蓝→亮绿（pH = 10～11氨缓冲液，二甲基黄） Ca^{2+}　蓝→无色（pH = 10.5～12） Mn^{2+}　蓝→淡粉红（pH = 10氨缓冲液，$NH_2OH \cdot HCl$）
K－B指示剂	8～13	蓝绿	红	（1）0.2 g酸性铬蓝K与0.5 g萘酚绿B及35 g KNO_3研细混匀 （2）0.2 g酸性铬蓝K与0.4 g萘酚绿B溶于100 ml水中	Ca^{2+}，Mg^{2+}　紫红→蓝绿（pH = 9～10氨缓冲液）

（2）金属指示剂的变色点及pM_t值

金属指示剂与金属离子生成螯合物，反应稳定常数为

$$K_{MIn} = \frac{[MIn]}{[M][In]}$$

将同时存在的酸碱反应视作副反应，则条件稳定常数K'_{MY}为

$$K'_{MIn} = \frac{K_{MIn}}{\alpha_{In(H)}} = \frac{[MIn]}{[M][In']}$$

$$pM = \lg K'_{MIn} - \lg \frac{[MIn]}{[In']} \qquad (2.3\text{-}17)$$

$[MIn] = [In']$时即为指示剂的变色点，此时有$pM_t = \lg K'_{MIn}$，pM_t为指示剂变色点时M平衡浓度的负对数。pM_t值越大，终点变色越灵敏。

由于K'_{MIn}受到酸效应影响，所以应当根据体系被滴定至化学计量点时的pM_{EP}值，选择同一pH条件下具有pM_t值与之相同或相近的指示剂，从而把握滴定终点接近化学计量点。可以利用$\lg K'_{MIn}$（即pM_t）值来选择适当的指示剂。表2.3-9列出几种常用指示剂的pM_t值。

表 2.3-9　几种金属指示剂颜色转变点的pM_t值

铬黑T

pH	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0	13.0	14.0
pCa_t			0.8	1.8	2.8	3.8	4.7	5.3	5.4	5.4
pMn_t	1.5	3.6	5.0	6.1	7.5	9.4	11.2	12.4	12.6	12.6
pMg_t		1.0	2.4	3.4	4.4	5.4	6.3	6.9	7.0	7.0
pZn_t	5.0	6.9	8.3	9.3	10.4	11.9	13.6	14.8	15.0	15.0

二甲酚橙

pH	1.0	2.0	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
pBi_t	4.0	5.4	6.8							
pCd_t				4.0	4.5	5.0	5.5	6.3	6.8	
PHg_t					7.4	8.2	9.0			
pLa_t				4.0	4.5	5.0	5.6	6.7		
pPb_t			4.2	4.8	6.2	7.0	7.6	8.2		

续表 2.3-9

二甲酚橙

pH	1.0	2.0	3.0	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0
pTh_t	3.6	4.9	6.3							
pZn_t					4.1	4.8	5.7	6.5	7.3	8.0

PAN

pH	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	11.0	12.0
pCo_t	2.8	3.8	4.8	5.8	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.6
pCu_t	6.8	7.8	8.8	9.8	10.8	11.8	12.8	13.8	14.8	15.6
PMn_t			1.3	2.3	3.3	4.3	5.5	7.0	9.0	10.6
pNi_t	3.5	4.5	6.0	7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.5
pZn_t	2.0	3.0	4.0	6.0	8.0	8.3	10.3	12.3	14.3	15.9

1.2.3　螯合滴定分析常用的掩蔽剂

EDTA可以和许多种金属离子形成稳定的螯合物。当共存的其他金属离子发生干扰时，可以采用预先分离的方法，或改用其他螯合滴定剂如EGTA（乙二醇二乙醚二胺四乙酸）、EDTP（乙二胺四丙酸）等，来克服干扰，而实际应用中更多的是采用掩蔽法。表2.3-10列出一些EDTA滴定中常用的掩蔽剂。

表 2.3-10　EDTA滴定中常用的掩蔽剂

被掩蔽离子	掩蔽剂
Ag^+	NH_3、二巯基丙醇、CN^-、柠檬酸、巯基乙酸、$S_2O_3^{2-}$
Al^{3+}	柠檬酸、BF_4^-、F^-、OH^-（转成偏铝酸根离子）、乙酰丙酮、水杨酸、磺基水杨酸、酒石酸、草酸、三乙醇胺、钛铁试剂、$P_2O_7^{4-}$
Ba^{2+}	F^-、SO_4^{2-}
Bi^{3+}	2，3-二巯基丙醇、柠檬酸、酒石酸、铜试剂、$OH^- + Cl^-$（BiOCl沉淀）、巯基乙酸、硫代苹果酸、2，3-二巯基丙烷磺酸钠、$Na_2S_2O_3$
Ca^{2+}	Ba-EGTA络合物 + SO_4^{2-}、F^-



续表 2.3-10

被掩蔽离子	掩蔽剂
Cd^{2+}	2，3－二巯基丙醇、CN^-、半胱氨酸、铜试剂、巯基乙酸、邻二氮菲、S^{2-}（通常作为硫代乙酰胺加入）、四乙撑五胺、2，3－二巯基丙烷磺酸钠、KI、二乙基二硫代氨基甲酸钠 DDTC
Co^{2+}	二巯基丙醇、CN^-、巯基乙酸、酒石酸、邻二氮菲、四乙撑五胺、乙二胺
Cr^{3+}	抗坏血酸、柠檬酸、酒石酸、动力学掩蔽（利用反应速度差异）、氧化为 CrO_4^{2-}、$P_2O_7^{4-}$、亚乙基醇胺
Cu^{2+}	二巯基丙醇、CN^-、半胱氨酸、铜试剂、I^-、巯基乙酸、3-巯基-1，2-丙二醇、邻二氮菲、还原为 Cu^+（用抗坏血酸、抗坏血酸＋硫脲、NH_2OH、N_2H_4、）、S^{2-}、四乙撑五胺、硫卡巴肼、氨基硫脲、$Na_2S_2O_3$（在碱性介质里再加 Ac^- 或 $Na_2B_4O_7$）、硫脲、三亚乙基四胺、乙二胺
Fe^{2+}	CN^-
Fe^{3+}	二巯基丙醇＋三乙醇胺、柠檬酸盐、CN^-（最好与抗坏血酸同加）、铜试剂、F^-、巯基乙酸、硫代苹果酸、乙酰丙酮＋硝基苯、$P_2O_7^{4-}$、还原为 Fe^{2+}（抗坏血酸、N_2H_4、NH_2OH 或 $SnCl_2$）、S^{2-}、酒石酸盐、磺基水杨酸、三乙醇胺
Mg^{2+}	F^-、OH^-［生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀］、PO_4^{3-}
Mn^{2+}	二巯基丙醇、空气氧化＋CN^-［生成 $Mn(CN)_6^{3-}$］、邻二氮菲、S^{2-}、三乙醇胺、硫代二丙酸
Ni^{2+}	二巯基丙醇、CN^-、酒石酸、动力学掩蔽、邻二氮菲、四亚乙基五胺、乙二胺
Pb^{2+}	铜试剂、巯基乙酸、3－巯基丙酸、MoO_4^{2-}、SO_4^{2-}、2，3－二巯基丙醇、2，3－二巯基丙烷磺酸钠、二乙基二硫代氨基甲酸钠 DDTC
RE^{3+}(稀土元素)	F^-、草酸
Sn^{4+}	柠檬酸、二硫代草酸、F^-、OH^-（偏锡酸沉淀）、草酸、酒石酸、三乙醇胺、2，3－二巯基丙醇、2，3－二巯基丙烷磺酸钠、乳酸
Ti^{4+}	柠檬酸、F^-、H_2O_2、PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、酒石酸、三乙醇胺、钛铁试剂、乳酸、单宁酸、水杨酸或氨基水杨酸、苦杏仁酸
Zn^{2+}	CN^-、半胱氨酸、巯基乙酸、邻二氮菲、四乙撑五胺、2，3－二巯基丙醇、2，3－二巯基丙烷磺酸钠

1.2.4 螯合滴定法的应用

（1）铅铋合金中铅、铋含量的连续测定

Pb^{2+}、Bi^{3+} 的 $\lg K_{MY}$ 分别为 18.04 和 27.94，可以控制不同的酸度，进行连续滴定。用 HNO_3 溶解试样后，调节溶液酸度至 pH1，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定 Bi^{3+}，试液由紫红色变为黄色（微带橙）即为终点；然后用六次甲基四胺调节溶液 pH 至 5～6，试液再次呈现紫红色，再以 EDTA 溶液继续滴定 Pb^{2+}，至溶液突变为亮黄色即为终点。

（2）返滴定法测定试样中的 Al

用 EDTA 滴定 Al^{3+} 时，反应速度缓慢，只能采用返滴定法。

先加入已知量并且过量的 EDTA 于酸性试液中，调节 pH＝3.5 左右，加热煮沸以加快反应。然后用缓冲溶液调节至 pH＝5～6，再以二甲酚橙为指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液回滴过量的 EDTA，测得 Al 的含量。

也可采用置换法：在 pH＝5～6 时以二甲酚橙作指示剂，用 Zn^{2+} 标准溶液准确滴定后，加入氟化物，AlY 定量转化为氟络合物并置换出与 Al^{3+} 量相等的 EDTA；再用 Zn^{2+} 标准溶液滴定此 EDTA，即可测得 Al 的含量。主要的干扰来自那些与 EDTA 络合后也能被氟化物置换的元素，如 Ti、Sn 等。其中 Ti 可以用乳酸或苦杏仁酸等掩蔽，Sn 则需预先形成偏锡酸沉淀分离除去。Fe 在含量较高时也会部分置换，可以加入 H_3BO_3，使 F^- 转化为氟硼酸根 BF_4^-。BF_4^- 既能与 AlY 定量置换，又能避免 Fe 的干扰。

（3）间接滴定法测定 PO_4^{3-}

测定 PO_4^{3-} 时，先将 PO_4^{3-} 定量地沉淀为 $MgNH_4PO_4$，过滤、洗涤后，将沉淀溶于酸。加入已知量并过量的 EDTA 标准溶液，调节 pH＝10 左右，以铬黑 T 为指示剂，用镁标准溶液返滴定测得 Mg^{2+} 的量，即可测得 PO_4^{3-} 的含量。也可在沉淀 PO_4^{3-} 时加入已知量并且过量的 Mg^{2+}，经过滤、洗涤后，测定滤液中的 Mg^{2+} 以获得 PO_4^{3-} 的含量。

表 2.3-11 中列出了一些螯合滴定分析的实例。

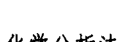
表 2.3-11 螯合滴定应用实例

试样	被测组分	测定方法提要
银铜合金	Ag	试样以 HNO_3 溶解后，加入 HCl 使 Ag^+ 沉淀为 AgCl，再将 AgCl 沉淀溶解于氨水中。调节 pH＝8～9，加入 $K_2Ni(CN)_6$，以紫脲酸胺为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定被置换出来的 Ni^{2+}，间接测得 Ag 含量
镁合金	Al	试样经酸溶解后，加入 HAc 及过量 EDTA 标准溶液，加热煮沸 2～3 min，使 Al^{3+} 和其它共存元素如锌、铜、铁、镍等完全与 EDTA 反应。用氨水调节 pH＝5.5 左右，以二甲酚橙为指示剂，用锌标准溶液滴定过量的 EDTA（不必计量锌溶液体积）。加入固体 NaF，煮沸 1 min 后，再以锌标准溶液滴定被 F 从 Al-EDTA 中置换出来的 EDTA，直至试液变为紫红色 若有阳离子表面活性剂存在，某些酸性染料可形成高灵敏度高对比度的三元络合物，其变色使终点更清晰敏锐。如用铜（Ⅱ）盐溶液返滴定时，可用铬天青 S 和溴化十六烷三甲铵作指示剂，终点由橙变蓝，十分明晰



续表 2.3-11

试样	被测组分	测定方法提要
易熔合金	Bi	试样经氢溴酸-溴溶解后，加高氯酸蒸发至冒烟，使不溶性溴化物完全分解，Sn^{4+}也挥发除去。预加入部分已知体积的 EDTA 标准溶液以及抗坏血酸溶液（消除Fe^{3+}的干扰），再以$NaHCO_3$溶液调节至 pH = 1 ~ 2，以二甲酚橙为指示剂，继续用 EDTA 标准溶液滴定至试液由红紫变为黄色
	Pb	试样经氢溴酸-溴温热溶解后，加高氯酸蒸发至冒烟，除去多余的溴及氢溴酸（如试样不含锡、锑，则用硝酸、高氯酸溶解即可）。蒸发至近干，加少量高氯酸溶解盐类后，滴加被$PbSO_4$饱和的 3.6 mol/L 硫酸，使铅定量沉淀为$PbSO_4$析出（使其与大量锡、锑、铜、镍、镉、铁等分离）。滤出沉淀，加水微沸，加少量抗坏血酸及二甲酚橙指示剂，调节为 pH = 1.5 ~ 2.0 后，先用 EDTA 标准溶液滴定被吸附的铋，至溶液恰为黄色，再以六次甲基四胺调节 pH = 5.0 ~ 5.5，准确加入过量 EDTA 标准溶液，以锌标准溶液返滴定至黄色转红色为终点
耐火材料	Ca	取分离SiO_2后的试液，加 KOH 溶液调节至近中性，再加六次甲基四胺调节至 pH = 6.5，加热。加铜试剂分离除去大量铁、铝、钛等干扰元素，再加三乙醇胺掩蔽少量铁、铝。用 KOH 溶液调节试液至 pH = 12 ~ 13（使共存的少量Mg^{2+}形成沉淀以排除干扰），加入 K-B 指示剂，以 EDTA 标准溶液滴定至试液由红紫到纯蓝
	Fe	取分离SiO_2后的试液，加固体六次甲基四胺适量，加热使铁、铝等沉淀。滤出沉淀后以盐酸溶解。取出部分试液，调节酸度为 pH = 1.5 ~ 2.0，加热至 70 ~ 80℃，以磺基水杨酸为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至紫红色褪为浅黄色
硬质合金	Co	试样溶于HNO_3，加热赶去氧化氮，此时钨呈钨酸沉淀。放置。吸取上层清液加入NH_4F掩蔽钛及少量钨，加六次甲基四胺调节至 pH = 5 ~ 6，加邻二氮菲少量，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至试液由紫红变纯黄色为终点
黄铜	Cu	试样溶于$HCl + H_2O_2$中，煮沸分解过量的H_2O_2，稀释至一定体积。取一份试液加酒石酸钠掩蔽 Al、Sn、Sb 等，准确加入过量 EDTA 标准溶液，并加入固体六次甲基四胺，调节试液至 pH = 5 ~ 6，以二甲酚橙为指示剂，用铅标准溶液滴定至绿色变蓝色为终点。另取一份同样体积的试液，慢慢加入硫脲溶液，振摇并放置 2 min，按上述方法同样分析，以铅标准溶液滴定至黄色刚变粉红色为终点。根据两次消耗铅标准溶液量的不同，计算 Cu 含量
	Zn	试样用$HCl + H_2O_2$溶解后，加氟化铵、硫脲以掩蔽 Sn、Fe、Al、Cu，再加硫氰酸铵及 4-甲基戊酮-2 萃取。弃去水相，分离出有机相（锌以硫氰酸盐的络阴离子形式被萃取入有机相）。再用 pH = 5.5 的六次甲基四胺缓冲溶液反萃取，使锌返回水相。在水相中加入少量氟化铵、硫脲，掩蔽残留的少量 Fe、Al、Cu 等，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至红色变亮黄色为终点
铝合金	Mg	试样用 NaOH 及少量H_2O_2加热溶解，大量铝成为偏铝酸钠存在于溶液中。再加适量三乙醇胺及 EDTA，煮沸，使与镁同时沉淀的 Cu、Fe、Ni、Mn、Zn、Ca 等元素溶解，而 Mg 留在沉淀中。用盐酸及少量H_2O_2溶解沉淀。用氨水中和至约 pH = 5，加铜试剂沉淀分离其它共存元素后，加 pH = 10 缓冲溶液及铬黑 T 指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定至试液由红色变蓝色为终点。此时若有 Ca 同时存在，则滴定所得为 Ca、Mg 总量
合金钢	Ni	试样用王水溶解后，加NH_4Cl，以氨水沉淀 Fe、Al、Mn、Cr、V、Ti、RE 等，分离除去。滤液调至微酸性，加硫脲、酒石酸钾钠，准确加入过量的 EDTA 标准溶液，以六次甲基四胺调节试液至 pH = 6 ~ 7，以二甲酚橙为指示剂，用锌标准溶液返滴定至黄色变红色为终点 若试样含钴，可利用钴、镍与氰根生成络离子的稳定性不同，用$AgNO_3$置换出镍而钴氰络离子不被解蔽。做法是：在滤液中加入 KCN，加热，使与 Co、Ni 络合。冷却后，在不断振摇下，滴加$AgNO_3$至试液微呈浑浊，再滴加 KCN 使试液恰转清亮。准确加入过量 EDTA 标准溶液及乙醇，以 PAN 为指示剂，用锌标准溶液返滴定至黄色变红色为终点
钨铁	W	以HNO_3、HF 溶样后，用 NaOH 使 Fe、Mn、Cu、Bi、Sn 等干扰元素沉淀分离。所得钨酸钠溶液调节至约 pH = 4.5，在NH_4Ac存在下，加过量醋酸铅标准溶液，煮沸得钨酸铅沉淀。再加乙酰丙酮、六次甲基四胺、邻菲罗啉、乳酸，以掩蔽残留的 Fe、Cu、Al、Ti、Sn，以二甲酚橙为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定试液由紫变为灰绿色
磷铁	P	试样以盐酸、硝酸溶解，加入过硫酸铵，加热，使磷氧化成磷酸根。加入过量标准镁溶液，并加酒石酸掩蔽铁，再加氨水、醋酸铵，使生成磷酸铵镁沉淀。滤取部分上清液，加抗坏血酸、氨水，使试液 pH 值为 10，再加三乙醇胺，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定过量镁至试液由红色变蓝色为终点
钼铁	Mo	取分解处理后的试液，用硫脲掩蔽Cu^{2+}、F^-掩蔽Al^{3+}，加入过量 EDTA 标准溶液，以二甲酚橙为指示剂，Pb^{2+}标准溶液回滴至终点
铅钙合金	Ca	以氯化铅形式以及铜试剂沉淀分离方法分离共存离子后，调节 pH 值为 12，用钙指示剂，以 EDTA 标准溶液滴定至蓝绿色为终点



续表 2.3-11

试样	被测组分	测定方法提要
稀土合金	La	试液用60~100目强酸性阳离子交换树脂交换，用氨三乙酸洗脱以Ce为代表的其他稀土元素，再用NH_4Ac洗脱La。以二甲酚橙为指示剂，加入过量EDTA溶液，用Zn^{2+}滴定至浅玫瑰红（不计体积读数），加入NH4F置换，继续用Zn^{2+}标准溶液滴定至玫瑰红色为终点
钛汞合金	Ti	调节试液pH2，用EDTA标准溶液定量络合后，于pH=4.5酸度条件下用苦杏仁酸释出相应量的EDTA，以PAN为指示剂，用Zn^{2+}标准溶液返滴定
钽钨合金	W	用HF-HNO_3分解试样，使Ta沉淀与W分离，加入过量Pb^{2+}生成$PbWO_4$沉淀，以EDTA滴定过量的Pb^{2+}

1.3 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法是以氧化还原反应为基础的滴定分析方法，其应用非常广泛，可以直接或间接地测定很多无机物和有机物。

1.3.1 氧化还原反应与电极电位

Ox/Red的电子得失，常用还原半反应表示为

$$Ox + ne \rightleftharpoons Red$$

电极电位$\varphi_{Ox/Red}$反映了电对Ox/Red的氧化还原能力的大小。对于可逆氧化还原电对，电极电位与活度之间的关系可以能斯特（Nernst）方程式表达为

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^{\ominus}_{Ox/Red} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \qquad (2.3\text{-}18)$$

式中，$\varphi^{\ominus}_{Ox/Red}$为标准电极电位；$a_{Red}$为还原态的活度；$T$为热力学温度K；$R$为气体常数，8.314 J/（K·mol）；$F$为法拉弟常数，96485 C/mol）；$n$为半反应中的电子得失数。当氧化态或还原态为金属或固体时，其活度等于1，溶剂的活度则为常数。将式中各常数代人，并忽略离子强度的影响，用浓度代替活度，得到25℃时的能斯特方程表达式

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^{\ominus}_{Ox/Red} - \frac{0.059}{n}\lg\frac{[Red]}{[Ox]} \qquad (2.3\text{-}19)$$

式中，[Ox]为电对氧化态的浓度，[Red]为电对还原态的浓度。

实际应用时，通常考虑溶液中电对物质的分析浓度c_{Ox}、c_{Red}，而不是各自的平衡浓度，所以又将能斯特方程式表示为

$$\varphi_{Ox/Red} = \varphi^{f}_{Ox/Red} - \frac{0.059}{n}\lg\frac{c_{Red}}{c_{Ox}} \qquad (2.3\text{-}20)$$

式中，$\varphi^{f}_{Ox/Red}$为条件电极电位。

条件电极电位是电对氧化态和还原态的分析浓度都为1 mol/L时的实际电位，在一定条件下方为常数。条件电极电位实际上都是由实验测得的。

以下的表2.3-12列出了一些氧化还原电对的标准电极电位，表2.3-13列出了一些氧化还原电对的条件电极电位。表中所列电对均以还原半反应来表示，按氧化性降低的顺序排列，可据以初步判断氧化还原能力的大小，有利于选择合适的反应体系。

表2.3-12 某些氧化还原电对的标准电极电位（25℃）

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$/V
$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2.87
$O_3 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	2.07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2.01
$Ag^{2+} + e \rightleftharpoons Ag^+$	1.98
$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	1.83
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.77

续表 2.3-12

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$/V
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1.68
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 2H_2O$	1.68
$2HClO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 2H_2O$	1.63
$Ce^{4+} + e \rightleftharpoons Ce^{3+}$	1.61
$2HBrO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons Br_2 + 2H_2O$	1.6
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1.52
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1.51
$Mn^{3+} + e \rightleftharpoons Mn^{2+}$	1.51
$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$	1.50
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$	1.5
$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1.455
$2HIO + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$	1.45
$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1.358
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1.33
$PdCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PdCl_4^{2-} + 2Cl^-$	1.288
$Tl^{3+} + 2e \rightleftharpoons Tl^+$	1.252
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	1.23
$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$	1.229
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1.20
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + H_2O$	1.19
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$	1.19
$Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1.08
$2ICl_2^- + 2e \rightleftharpoons I_2 + 4Cl^-$	1.06
$AuCl_4^- + 3e \rightleftharpoons Au + 4Cl^-$	1.00
$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	1.00
$VO_2^+ + 2H^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + H_2O$	0.999
$Pd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pd$	0.987
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	0.96
$AuCl_4^- + 2e \rightleftharpoons AuCl_2^- + 2Cl^-$	0.92
$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	0.907
$ClO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	0.89
$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$	0.88
$Cu^{2+} + I^- + e \rightleftharpoons CuI$	0.86
$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0.799



续表 2.3-12

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$/V
$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0.792
$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0.771
$BrO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons Br^- + 2OH^-$	0.76
$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$	0.73
$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	0.69
$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$	0.68
$Ag_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + SO_4^{2-}$	0.653
$Cu^{2+} + Br^- + e \rightleftharpoons CuBr$	0.64
$PdCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pd + 4Cl^-$	0.623
$Hg_2SO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + SO_4^{2-}$	0.612
$BrO_3^- + 3H_2O + 6e \rightleftharpoons Br^- + 6OH^-$	0.61
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0.60
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	0.59
$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	0.57
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HAsO_2 + 2H_2O$	0.56
$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.545
$Cu^{2+} + Cl^- + e \rightleftharpoons CuCl$	0.538
$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.535
$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0.52
$IO^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons I^- + 2OH^-$	0.485
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons S + 3H_2O$	0.45
$Ag_2CrO_4 + 2e \rightleftharpoons 2Ag + CrO_4^{2-}$	0.447
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0.401
$[Ag(NH_3)_2]^+ + e \rightleftharpoons Ag + 2NH_3$	0.373
$ClO_4^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + 2OH^-$	0.36
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Fe(CN)_6]^{4-}$	0.36
$Ag_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$	0.344
$VO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$	0.34
$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0.337
$BiO^+ + 2H^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + H_2O$	0.32
$PbO_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons PbO + 2OH^-$	0.28
$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0.268
$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0.222 3
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$	0.17
$Co(OH)_3 + e \rightleftharpoons Co(OH)_2 + OH^-$	0.17
$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0.154
$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0.153
$S + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S$	0.14
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+}$	0.10
$Mn(OH)_3 + e \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + OH^-$	0.10
$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$	0.10
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0.09

续表 2.3-12

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$/V
$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$	0.071
$UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^+$	0.062
$CuBr + e \rightleftharpoons Cu + Br^-$	0.033
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0.01
$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	0.000 0
$O_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$	-0.076
$CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons CO + H_2O$	-0.12
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0.126
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0.14
$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0.151
$CuI + e \rightleftharpoons Cu + I^-$	-0.185
$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	-0.23
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0.250
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$	-0.255
$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	-0.268
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0.277
$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0.336
$In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$	-0.338
$Cu_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Cu + 2OH^-$	-0.358
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0.403
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0.41
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni + 6NH_3$	-0.47
$S + 2e \rightleftharpoons S^{2-}$	-0.48
$2CO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0.49
$Ga^{3+} + 3e \rightleftharpoons Ga$	-0.560
$Fe(OH)_3 + e \rightleftharpoons Fe(OH)_2 + OH^-$	-0.56
$AsO_4^{3-} + 3H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2AsO_3^- + 4OH^-$	-0.67
$Ag_2S + 2e \rightleftharpoons 2Ag + S^{2-}$	-0.69
$Ni(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$	-0.72
$Co(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Co + 2OH^-$	-0.73
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0.74
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0.762 8
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0.828
$Fe(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Fe + 2OH^-$	-0.877
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e \rightleftharpoons SO_3^{2-} + 2OH^-$	-0.93
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1.18
$Cr(OH)_3 + 3e \rightleftharpoons Cr + 3OH^-$	-1.48
$Mn(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Mn + 2OH^-$	-1.55
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1.66
$Th^{4+} + 4e \rightleftharpoons Th$	-1.90
$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e \rightleftharpoons Al + 4OH^-$	-2.35



续表 2.3-12

半 反 应	$\varphi^{\ominus}$/V
$Mg^{2+}+2e \rightleftharpoons Mg$	-2.37
$Ce^{3+}+3e \rightleftharpoons Ce$	-2.48
$Mg(OH)_2+2e \rightleftharpoons Mg+2OH^-$	-2.69
$Na^++e \rightleftharpoons Na$	-2.713
$Ca^{2+}+2e \rightleftharpoons Ca$	-2.87
$Sr^{2+}+2e \rightleftharpoons Sr$	-2.89
$Ba^{2+}+2e \rightleftharpoons Ba$	-2.906
$K^++e \rightleftharpoons K$	-2.925
$Ca(OH)_2+2e \rightleftharpoons Ca+2OH^-$	-3.03
$Li^++e \rightleftharpoons Li$	-3.045

表 2.3-13 某些氧化还原电对的条件电极电位（25℃）

半 反 应	φ^f/V	介质
$Ce(IV)+e \rightleftharpoons Ce(III)$	1.70	1 mol/L $HClO_4$
	1.61	1 mol/L HNO_3
	1.44	0.5 mol/L H_2SO_4
	1.28	1 mol/L HCl
	0.06	2.5 mol/L K_2CO_3
$Co(III)+e \rightleftharpoons Co(II)$	1.95	4 mol/L $HClO_4$
	1.80	1 mol/L H_2SO_4
	1.80	1 mol/L HNO_3
$Co(NH_3)_5^{3+}+e \rightleftharpoons Co(NH_3)_5^{2+}$	0.33	1 mol/L NH_4ClO_4
	0.37	1 mol/L NH_4NO_3
$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$	1.025	1 mol/L $HClO_4$
	1.00	1 mol/L HCl
	1.05	2 mol/L HCl
	1.08	3 mol/L HCl
	1.08	0.5 mol/L H_2SO_4
	1.15	4 mol/L H_2SO_4
$CrO_4^{2-}+2H_2O+3e \rightleftharpoons CrO_2^-+4OH^-$	-0.12	1 mol/L NaOH
$Fe(III)+e \rightleftharpoons Fe(II)$	0.735	1 mol/L $HClO_4$
	0.70	1 mol/L HCl
	0.72	0.5 mol/L HCl
	0.68	1 mol/L H_2SO_4
	0.44	0.3 mol/L H_3PO_4
	0.51	1 mol/L HCl-0.25 mol/L H_3PO_4
$Fe(EDTA)^-+e \rightleftharpoons Fe(EDTA)^{2-}$	0.12	0.1 mol/L EDTA，pH4～6
$Fe(CN)_6^{3-}+e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	0.72	1 mol/L $HClO_4$
	0.71	1 mol/L HCl
	0.72	1 mol/L H_2SO_4

续表 2.3-13

半 反 应	φ^f/V	介质
$H_3AsO_4+2H^++2e \rightleftharpoons H_3AsO_3+H_2O$	0.557	1 mol/L $HClO_4$
	0.557	1 mol/L HCl
$Hg_2Cl_2+2e \rightleftharpoons 2Hg+2Cl^-$	0.281	1 mol/L KCl
	0.334	0.1 mol/L KCl
	0.241	饱和 KCl
$I_2(aq)+2e \rightleftharpoons 2I^-$	0.6276	0.5 mol/L H_2SO_4
$I_3^-+2e \rightleftharpoons 3I^-$	0.544 6	0.5 mol/L H_2SO_4
$MnO_4^-+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$	1.45	1 mol/L $HClO_4$
$MnO_4^-+4H^++3e \rightleftharpoons MnO_2+2H_2O$	1.65	0.5 mol/L H_2SO_4
	1.60	1 mol/L HNO_3 或 1 mol/L $HClO_4$
$MnO_4^{2-}+2H_2O+2e \rightleftharpoons MnO_2+4OH^-$	～+0.5	8 mol/L KOH
$Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}+2H^++e \rightleftharpoons Mn(H_2P_2O_7)_2^{2-}+H_4P_2O_7$	1.15	0.4 mol/L $Na_2H_2P_2O_7$
$Pb^{4+}+2e \rightleftharpoons Pb^{2+}$	1.65	1.1 mol/L $HClO_4$
$Sb(V)+2e \rightleftharpoons Sb(III)$	0.75	3.5 mol/L HCl
	0.82	6 mol/L HCl
$Sn(IV)+2e \rightleftharpoons Sn(II)$	0.14	1 mol/L HCl
$Ti(IV)+e \rightleftharpoons Ti(III)$	-0.04	1 mol/L HCl
	0.04	1 mol/L H_2SO_4
	0.12	2 mol/L H_2SO_4
	0.15	5 mol/L H_2SO_4
	0.00	1 mol/L H_3PO_4
$V(V)+e \rightleftharpoons V(IV)$	1.02	1 mol/L $HClO_4$
	1.02	1 mol/L HCl
	0.94	1 mol/L H_3PO_4（28℃）
$V(IV)+e \rightleftharpoons V(III)$	0.39	1 mol/L H_3PO_4（28℃）
$W(VI)+e \rightleftharpoons W(V)$	0.26	12 mol/L HCl（18℃）

1.3.2 氧化还原滴定的终点检测

氧化还原滴定的终点可以用仪器检测电位变化的方法来确定，即电位滴定法。但滴定中使用更多的还是目测指示剂法，所用的指示剂有以下几类。

（1）自身指示剂

滴定剂或被滴定物本身有很深的颜色，而滴定产物为无色或颜色很浅，滴定时就无需另加指示剂，体系本身的颜色变化起着指示剂作用。如 $KMnO_4$ 法测定草酸或草酸盐，即利用深紫红色 $KMnO_4$ 溶液的略微过量，使得无色溶液刚好呈现出淡红色，指示滴定终点。终点颜色越浅，滴定误差越小。

（2）特殊指示剂

有些物质本身并不具有氧化还原性，但它能与滴定剂或被测物质发生反应，产生很深的颜色，可以用来指示滴定终点。如淀粉与 I_3^- 生成深蓝色的吸附络合物，反应特效而灵敏。当以还原剂如 $Na_2S_2O_3$ 滴定碘到达终点时，I_3^- 定量转变为 I^-，蓝色突然褪去。若以碘溶液滴定强还原剂如 H_2SO_3

时，SO_3^{2-} 被氧化成 SO_4^{2-}，滴至终点时，稍过量的 I_3^- 即与淀粉作用，使溶液突然变蓝。

配制淀粉指示剂时，将 0.5 g 可溶性淀粉加入少许水调成浆状，不断搅拌下注于 100 mL 沸水中，微沸 1～2 min，冷却即成。

(3) 氧化还原指示剂

氧化还原指示剂本身是氧化剂或还原剂，其氧化态和还原态具有不同的颜色。当指示剂被氧化或被还原，即发生颜色变化，指示滴定终点。若反应是可逆的，以 $In_{(Ox)}$ 和 $In_{(Red)}$ 分别表示指示剂的氧化态和还原态，则其电位为

$$\varphi_{In} = \varphi'_{In} - \frac{0.059}{n}\lg\frac{c_{In(Red)}}{c_{In(Ox)}} \quad (2.3\text{-}21)$$

当电位值恰好等于 φ'_{In} 时，即为指示剂的变色点。选择指示剂时，应当使指示剂的 φ'_{In} 尽可能与体系化学计量点的电位一致，或者指示剂的颜色变化发生在其滴定突跃范围内。

表 2.3-14 列出了一些常用的氧化还原指示剂，其 φ'_{In} 表示体系约含 1 mol/L H^+ 时的条件电极电位。

表 2.3-14 某些常用的氧化还原指示剂

指示剂	φ'_{In}/V (pH=0)	颜色变化		配制方法
		氧化态	还原态	
中性红	0.24	红	无色	0.05 g 指示剂溶于 100 ml 60% 乙醇
酚藏花红	0.28	无色	红	0.1% 水溶液
次甲基蓝	0.53	蓝	无色	0.05% 水溶液
靛酚	0.65	红	无色	0.1% 水溶液或乙醇溶液
二苯胺	0.76	紫	无色	1% 浓硫酸溶液
二苯联苯胺	0.76	紫	无色	1% 浓硫酸溶液
二苯胺磺酸（钠盐）	0.85	红紫	无色	0.2% 水溶液
4，7-二甲基-邻二氮菲-亚铁	0.88	黄绿	红	0.3 g 4，7-二甲基-邻二氮菲加 0.01 mol/L 硫酸亚铁，配成 0.01 mol/L 溶液
邻苯氨基苯甲酸	0.89	红紫	无色	(1) 0.2% 水溶液 (2) 0.1 g 指示剂加 20 ml 5% Na_2CO_3 溶液，用水稀释至 100 mL
邻二氮菲－亚铁	1.06	浅蓝	红	(1) 0.025 mol/L 水溶液 (2) 1.485 g 邻二氮菲及 0.695 g 硫酸亚铁，溶于 100 mL 水
对氨基二苯胺	1.10	红紫	无色	0.1% 水溶液
硝基邻二氮菲-亚铁	1.25	浅蓝	紫红	1.608 g 5-硝基邻二氮菲及 0.695 g 硫酸亚铁，溶于 100 mL 水
甲基橙①				0.1% 水溶液

① 在溴酸钾法中使用。滴定至微过量 Br_2 时，指示剂被氧化破坏，褪至无色，即可指示终点。因颜色不能复原，称为不可逆指示剂。

1.3.3 氧化还原滴定的预处理

氧化还原滴定前，需将待测组分预先处理成为特定的价态，如预先氧化为高价状态后用还原剂滴定，或预先还原为低价态后用氧化剂滴定。选择合理的预处理步骤，可以提高滴定分析的选择性。

预处理时选用的氧化剂或还原剂必须满足下列条件：

1）将待测组分定量地氧化（或还原）成一定的价态；

2）过量的氧化剂或还原剂必须易于除去；

3）预处理反应的选择性要好，以避免试样中其他组分的干扰；

4）反应足够迅速。

表 2.3-15 和表 2.3-17 分别列出了氧化还原滴定预处理时常用的一些氧化剂和还原剂。

表 2.3-15 常用预处理试剂中的氧化剂

试剂	反应	反应条件	主要应用	去除方法
氯 Cl_2	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$ $\varphi^\ominus = 1.36$ V	酸性或中性	$I^- \longrightarrow IO_3^-$	煮沸或通入空气流
过硫酸铵 $(NH_4)_2S_2O_8$	$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ $\varphi^\ominus = 2.01$ V	酸性溶液，银盐催化 硝酸-磷酸或硫酸-磷酸介质中	Ce（Ⅲ）⟶Ce（Ⅳ） Cr（Ⅲ）⟶Cr（Ⅵ） V（Ⅳ）⟶V（Ⅴ） W（Ⅴ）⟶W（Ⅵ） Mn（Ⅱ）⟶Mn（Ⅶ）	加热煮沸分解



续表 2.3-15

试剂	反应	反应条件	主要应用	去除方法
过氧化氢 H_2O_2	$HO_2^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons 3OH^-$ $\varphi^\ominus = 0.88$ $H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$ $\varphi^\ominus = 1.77$	碱性介质 NaOH 介质 HCO_3^- 介质 酸性介质	Mn（Ⅱ）⟶Mn（Ⅳ） $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$ Co（Ⅱ）⟶Co（Ⅲ） $Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+}$	加热煮沸分解，加入少量镍酸盐或 Ni^{2+}、I^- 能催化加速分解
高锰酸钾 $KMnO_4$	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$ $\varphi^\ominus = 1.68$	酸性介质 碱性介质	V（Ⅳ）⟶V（Ⅴ） Cr（Ⅲ）⟶$Cr_2O_7^{2-}$（煮沸） $Cr^{3+} \longrightarrow CrO_4^{2-}$	NO_2^- 还原（多余 NO_2^- 用尿素分解）
铋酸钠 $NaBiO_3$	$NaBiO_3(S) + 6H^+ + 2e \rightleftharpoons Bi^{3+} + Na^+ + 3H_2O$ $\varphi^\ominus > 1.8$ V	H_2SO_4 介质 HNO_3 介质，室温	Ce（Ⅲ）⟶Ce（Ⅳ） Mn（Ⅱ）⟶Mn（Ⅶ）	过量 $NaBiO_3$ 滤除
高氯酸 $HClO_4$	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightleftharpoons Cl^- + 4H_2O$ $\varphi^\ominus = 1.37$ V	热浓 $HClO_4$ 有 H_3PO_4 存在时	Cr（Ⅲ）⟶$Cr_2O_7^{2-}$ V（Ⅳ）⟶V（Ⅴ） $I^- \longrightarrow IO_3^-$ $Mn^{2+} \longrightarrow Mn(H_2P_2O_7)_3^{3-}$	冷却并加水稀释
二氧化铅 PbO_2	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$ $\varphi^\ominus = 1.455$ V	pH2～6，焦磷酸盐缓冲溶液	V（Ⅳ）⟶V（Ⅴ） Ce（Ⅲ）⟶Ce（Ⅳ） Cr（Ⅲ）⟶Cr（Ⅵ）	过滤除去

表 2.3-16　常用预处理试剂中的还原剂

试　剂	反　应	反应条件	主 要 应 用	去 除 方 法
金属锌、铝等或金属汞齐	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$ $\varphi^\ominus = -1.66$ V $Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$ $\varphi^\ominus = -0.763$ V	酸性介质	Fe（Ⅲ）⟶Fe（Ⅱ） U（Ⅵ）⟶U（Ⅲ）+U（Ⅳ） Cr（Ⅲ）⟶Cr（Ⅱ） Ti（Ⅳ）⟶Ti（Ⅲ） V（Ⅴ）⟶V（Ⅱ）	过滤或加酸溶解
银 Ag（柱）	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $\varphi^\ominus = 0.2223$ V	盐酸介质	Cu（Ⅱ）⟶Cu（Ⅰ） Fe（Ⅲ）⟶Fe（Ⅱ） V（Ⅴ）⟶V（Ⅳ）	
氯化亚锡 $SnCl_2$	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+}$ $\varphi^\ominus = 0.15$ V	酸性介质，加热	As（Ⅴ）⟶As（Ⅲ） Fe（Ⅲ）⟶As（Ⅱ）	加 $HgCl_2$ 除去 $SnCl_2 + 2HgCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$
三氯化钛 $TiCl_3$	$TiO^{2+} + 2H^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ $\varphi^\ominus = 0.10$ V	酸性介质	Fe（Ⅲ）⟶Fe（Ⅱ）	少量 Ti^{3+} 被水中溶解 O_2 氧化
过氧化氢 H_2O_2	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$ $\varphi^\ominus = 0.682$	酸性介质	$Cr_2O_7^{2-}$ ⟶Cr（Ⅲ） $MnO_4^- \longrightarrow Mn^{2+}$	加热煮沸分解
二氧化硫或亚硫酸 SO_2、H_2SO_3	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ $\varphi^\ominus = 0.17$ V	H_2SO_4 介质	Fe（Ⅲ）⟶Fe（Ⅱ） As（Ⅴ）⟶As（Ⅲ） Cu（Ⅱ）⟶Cu（Ⅰ）	煮沸或通 CO_2 驱除

1.3.4　氧化还原滴定用标准溶液

表 2.3-17 和表 2.3-18 给出了氧化还原滴定分析中常用的滴定剂，其中表 2.3-17 列出的标准溶液可以用直接法配制，即直接称取基准物质准确配制；而表 2.3-18 列出的溶液则需要用间接法：先配制大致浓度的操作溶液，再进行标定。



表 2.3-17 氧化还原滴定常用标准溶液的配制（直接法）

标准溶液	配制方法
重铬酸钾溶液 0.020 00 mol/L	准确称取基准物质 $K_2Cr_2O_7$ 5.883 8 g，加水溶解，定量转移至 1 L 容量瓶中，以水定容，摇匀
亚砷酸钠溶液 0.025 00 mol/L	准确称取基准物质 As_2O_3 4.946 g，加入 Na_2CO_3 15 g 和热水 150 mL，搅拌溶解后，加入 0.500 0 mol/L H_2SO_4 溶液 25 ml，冷却，定量转移至 1 L 容量瓶中，以水定容，摇匀
草酸钠溶液 0.050 00 mol/L	准确称取基准物质 $Na_2C_2O_4$ 6.700 0 g，加水溶解，定量转移至 1 L 容量瓶中，以水定容，摇匀
碘酸钾溶液 0.020 00 mol/L	准确称取基准物质 KIO_3 4.279 g，以 5 g/L NaOH 溶液 200 ml 溶解之，再加入 KI 10 g，定量转移至 1 L 容量瓶中，以水定容，摇匀
溴酸钾溶液 0.020 00 mol/L	准确称取基准物质 $KBrO_3$ 3.340 g，加水溶解，定量转移至 1 L 容量瓶中，以水定容，摇匀

表 2.3-18 氧化还原滴定常用标准溶液的配制与标定（间接法）

标准溶液	配制方法	标定方法
高锰酸钾溶液 约 0.02 mol/L	称取 $KMnO_4$ 约 3.3 g，溶于 1 L 水中，加热至沸并保持微沸 1 小时，冷却，暗处放置数天后，用玻璃滤器过滤，滤液保存于棕色磨口瓶中，摇匀备用	准确称取基准物质 $Na_2C_2O_4$ 0.2 g 左右，溶于 50 mL 水中，加入 1:1 硫酸 15 mL，加热至 70～80℃，以待标定的 $KMnO_4$ 溶液滴定至溶液呈浅红色并在 30 s 内不褪色为止。同时作空白校正 $KMnO_4$ 溶液浓度（mol/L）计算式为 $c_{KMnO_4}=\frac{m_{Na_2C_2O_4}\times 1\,000}{V_{KMnO_4}\times M_{Na_2C_2O_4}}\times\frac{2}{5}$
碘溶液 约 0.05 mol/L	称取再升华的 I_2 片 13 g 及 KI 35 g，置于研钵中，加少量水研磨后，溶于 1 L 水，保存于棕色磨口瓶中，摇匀备用	准确称取基准物质 As_2O_3 0.2 g 左右，置于碘量瓶中，加入 1 mol/L NaOH 溶液 5 mL 和水 25 ml，温热溶解，冷却后加 2 滴酚酞指示剂，用 0.05 mol/L 硫酸溶液中和，加 $NaHCO_3$ 3 g 和淀粉指示剂 3 mL，以待标定的碘溶液滴定至溶液呈浅蓝色为终点。同时作空白校正 I_2 溶液浓度（mol/L）计算式为 $c_{I_2}=\frac{m_{As_2O_3}\times 1\,000\times 2}{V_{I_2}\times M_{As_2O_3}}$
碘酸钾溶液 约 0.017 mol/L	称取 KIO_3 3.6 g，溶于 1 L 水，保存于棕色磨口瓶中，摇匀备用	准确量取待标定的碘酸钾溶液 25～30 mL，置于具塞锥形瓶中，加入 KI 2 g 和 20% HCl 溶液 5 mL，置于暗处 5 min 后，加 150 mL 水，用 0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定，近终点时加入淀粉指示剂 3 mL，继续滴定至溶液蓝色消失为终点。同时作空白校正 KIO_3 溶液浓度（mol/L）计算式为 $c_{KIO_3}=\frac{c_{Na_2S_2O_3}\times V_{Na_2S_2O_3}}{V_{KIO_3}\times 6}$
硫酸高铈溶液或硫酸高铈铵溶液 约 0.1 mol/L	称取 $Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ 40 g，或 $2(NH_4)_2SO_4\cdot Ce(SO_4)_2\cdot 4H_2O$ 67 g，加入 1.4 mol/L H_2SO_4 溶液 360 ml，加热溶解，如有少量不溶物，过滤，稀释至 1 L，摇匀备用	准确称取基准物质 $Na_2C_2O_4$ 0.2 g 左右，溶于 75 ml 水中，加入 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液 4 mL 及浓 HCl 10 mL，加热至 70℃左右，以待标定的硫酸高铈或硫酸高铈铵溶液滴定至溶液呈浅黄色，加入 3 滴邻二氮菲-亚铁指示剂使溶液变为橙红色，继续滴定至溶液呈浅蓝色为终点。同时作空白校正 $Ce(SO_4)_2$ 溶液浓度（mol/L）计算式为 $c_{Ce(SO_4)_2}=\frac{m_{Na_2C_2O_4}\times 1\,000\times 2}{V_{Ce(SO_4)_2}\times M_{Na_2C_2O_4}}$



续表 2.3-18

标准溶液	配制方法	标定方法
硫代硫酸钠溶液 约 0.1 mol/L	称取 $Na_2S_2O_3\cdot5H_2O$ 固体 25 g 溶于 1 升新鲜煮沸并冷却至室温的水中，加入 0.1 gNa_2CO_3，摇匀，放置数天，过滤后保存在棕色瓶中，摇匀备用	准确称取基准物质 $K_2Cr_2O_7$ 0.18 g，置于 250 mL 具塞锥形瓶中，加入 25 mL 水溶解，加入 20% KI 溶液 10 mL 和 1:1 的 HCl 溶液 5 mL，混合，于暗处放置 5 分钟后，加 50 mL 水，以待标定的 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定，近终点时加入 0.5% 淀粉溶液 3 mL，继续滴定至蓝色变为亮绿色为终点。同时作空白校正 $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度计算式为 $c_{Na_2S_2O_3}=\dfrac{m_{K_2Cr_2O_7}\times1\,000\times6}{V_{Na_2S_2O_3}\times M_{K_2Cr_2O_7}}$
硫酸亚铁铵溶液 约 0.1 mol/L	称取 $Fe(SO_4)_2\cdot(NH_4)_2SO_4\cdot6H_2O$ 40 g，加入 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液 300 ml，加水稀释至 1 L，摇匀备用	准确量取待标定的硫酸亚铁铵溶液 25～30 mL，加水 25 mL，用 0.02 mol/L $KMnO_4$ 标准溶液滴定至溶液呈浅红色并在 30 s 内不褪色为止 硫酸亚铁铵溶液浓度（mol/L）计算式为 $c_{FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4}=\dfrac{c_{KMnO_4}\times V_{KMnO_4}\times5}{V_{FeSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4}}$

1.3.5 氧化还原滴定的应用

氧化还原滴定分析的方法很多，常根据所用的滴定剂命名，有高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘法、铈量法、溴酸钾法等多种典型方法，各有其特点和适用范围。

（1）重铬酸钾法测定铁

用重铬酸钾测定铁矿中含铁量是公认的标准方法。

试样用 HCl 加热溶解，以 $SnCl_2$ 趁热还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+}。试液冷却后，过量的 $SnCl_2$ 用 $HgCl_2$ 氧化去除。再加水稀释，并加入 H_2SO_4-H_3PO_4 混合酸和二苯胺磺酸钠指示剂，立即用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定，滴至溶液由产物 Cr^{3+} 的绿色变成指示剂氧化态的紫色为终点。为了避免使用剧毒的 $HgCl_2$，也改用一些无汞定铁方法，如采用 $SnCl_2$-$TiCl_3$ 联合还原 Fe（Ⅲ），即：先用 $SnCl_2$ 将大部分的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+}，然后以钨酸钠为指示剂，用 $TiCl_3$ 还原剩余的 Fe^{3+}，而稍过量的 Ti（Ⅲ）将使 W（Ⅵ）还原至出现 W（Ⅴ）的蓝色（俗称钨蓝），此钨蓝再以少量 Cu^{2+} 作催化剂、以氧氧化除去。

测定时需注意一些共存元素如钒的干扰。加入 $SnCl_2$ 和 $HgCl_2$ 后钒呈四价状态，以二苯胺磺酸钠作指示剂时，不被 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定。而改用无汞测铁方法至钨蓝褪色时，有部分 V（Ⅳ）还原成 V（Ⅲ），继而被 $K_2Cr_2O_7$ 氧化滴定，造成分析误差。

（2）高锰酸钾法间接测定钙

Ca^{2+} 与 $C_2O_4^{2-}$ 形成难溶的 CaC_2O_4 沉淀，经过滤、洗涤后，溶于热的稀 H_2SO_4 中，析出相应量的 $H_2C_2O_4$，以 $KMnO_4$ 标准溶液滴定，即可间接测定 Ca^{2+} 的含量：

$$5C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+=2Mn^{2+}+10CO_2+8H_2O$$

而为了便于过滤和洗涤，要求获得粗粒的结晶形 CaC_2O_4 沉淀，因此需要控制沉淀的条件。一般在热的酸性试液中加入过量 $(NH_4)_2C_2O_4$，然后逐渐加入氨水中和，使 pH 值慢慢升高，缓慢生成较粗晶粒的 CaC_2O_4 沉淀，并予以陈化。

由于 $KMnO_4$ 与 $H_2C_2O_4$ 的反应速度较慢，必须注意：①反应需要足够的酸度，一般以体系中硫酸浓度 0.5～1 mol/L 为宜；②反应需要加热，但过高的温度又将使 $C_2O_4^{2-}$ 发生分解，所以须控制滴定温度，在 70～80℃的热溶液中进行；③开始时的滴定速度不宜快，而反应中逐渐产生的 Mn^{2+} 将自动催化加快反应速度。

（3）碘量法测定铜

铜试样溶解后，在弱酸性（pH = 3～4）条件下，使 Cu^{2+} 与过量 KI 反应生成 CuI 沉淀，同时析出碘（以 I_3^- 形式存在）

$$2Cu^{2+}+4I^-=2CuI\downarrow+I_2$$

析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定

$$I_2+2S_2O_3^{2-}=2I^-+S_4O_6^{2-}$$

由于 CuI 沉淀强烈吸附 I_3^- 而使测定结果偏低，故在近终点时加入适量 NH_4SCN，使 CuI（$K_{sp}=1.1\times10^{-12}$）转化为 CuSCN 沉淀（$K_{sp}=4.8\times10^{-15}$），将原先 CuI 吸附的 I_3^- 释放出来，参加反应。

试样中所含的 Fe^{3+} 也能氧化 I^- 析出 I_2 而发生干扰，可用 NH_4HF_2 掩蔽之。

若酸性太强如 pH < 0.5 时，Cu（Ⅰ）将催化促使 I^- 更易被空气氧化，所以应该使滴定体系 pH > 0.5；如果试样中有 As 和 Sb 共存，需预先氧化成为 As（Ⅴ）和 Sb（Ⅴ），并控制 pH≥3.2，使 As（Ⅴ）和 Sb（Ⅴ）不会氧化 I^-。

表 2.3-19 中列出了一些应用氧化还原滴定分析的实例。

表 2.3-19 氧化还原滴定应用实例

试样	被测组分	测定方法提要
钢铁	Al （≥0.1%）	8－羟基喹啉分离－硫代硫酸钠返滴定： 盐酸溶解试样后，加硝酸氧化大量铁等，并用甲基异丁基酮萃取分离。破坏酸溶液中残留的有机物，加入 NaOH 沉淀分离残余铁等。溶液中加入 8－羟基喹啉沉淀铝（pH4～9），沉淀经过滤、洗涤后，用热 4 mol/LHCl 溶解。加入已知并过量的 $KBrO_3$－KBr 标准溶液，放置，待酸性条件下产生的 Br_2 与 8－羟基喹啉反应完全。再加入 KI 与过量的 Br_2 反应析出 I_2。以淀粉为指示剂，用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定 I_2，至试液蓝紫色褪色为终点



续表 2.3-19

试样	被测组分	测定方法提要
合金钢	Cr （0.01～30%）	过硫酸铵氧化－硫酸亚铁铵滴定 试样经硫酸－磷酸溶解并至冒烟，以 $AgNO_3$ 为催化剂，在 1～1.5 mol/L（1～1.3 mol/L 为佳）H_2SO_4 介质中，用过硫酸铵将 Cr（Ⅲ）氧化为 Cr（Ⅵ）。加 NaCl 共煮，还原同时被氧化的 Mn（Ⅶ），并分解过量的过硫酸铵。以 N－邻苯氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定。滴定至红紫色褪色为终点 （若试样不易溶解，可先用王水处理 若试样含钨量较高，可加浓磷酸 5 ml，以防止钨酸析出、影响测定，同时可改用二苯胺磺酸钠为指示剂）
	Cu （≥0.05%）	试样以硫酸溶解，加入 $Na_2S_2O_3$，使 Cu（Ⅱ）还原并生成 Cu_2S 沉淀，与其他共存元素分离。过滤、洗涤，灼烧成 CuO，再用 HNO_3 溶解，加热煮沸后，加入氨水和醋酸使生成 $Cu(Ac)_2$。在 pH3～4 的弱酸性条件下，加入 KI 生成 CuI 沉淀，同时析出 I_2。用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2，至浅黄色，再加入 KSCN 和淀粉指示剂，继续滴定至蓝紫色褪去为终点
	V （0.1～5%）	高锰酸钾氧化－硫酸亚铁铵滴定法 试样经硫磷混合酸溶解，并滴加硝酸予以氧化后，蒸发至冒白烟，使溶解完全。冷却后，滴加 $KMnO_4$ 溶液至呈微红色不褪，将 V（Ⅳ）氧化成 V（Ⅴ），过量的 $KMnO_4$ 用尿素－亚硝酸钠还原除去。以邻苯氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至紫色褪去为绿褐色为终点
黄铜	Cu	碘量法测定 试样用 $HCl-H_2O_2$ 溶解后，加热除去过量 H_2O_2。在 pH＝3～4 的弱酸性介质中，加入过量 KI，使 Cu^{2+} 与之反应生成 CuI 沉淀，并析出碘。以淀粉溶液为指示剂，用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2。为防止 CuI 吸附碘造成的测定结果偏低，近终点时加入适量硫氰酸盐，使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀，释放出 CuI 吸附的碘
	Sn	次磷酸钠还原－碘酸钾滴定法 试样用 $HCl-H_2O_2$ 溶解后，加热除去过量 H_2O_2。加入次磷酸或次磷酸钠溶液，并加入 $HgCl_2$ 作为催化剂，使 Sn（Ⅳ）还原为 Sn（Ⅱ）。在盐酸介质中，以淀粉溶液为指示剂，用碘酸钾标准溶液滴定 Sn（Ⅱ）
铅黄铜	Pb	1）铬酸铅沉淀－碘量法测定 用硝酸溶解试样，煮沸，加入 H_2SO_4 使 Pb 以 $PbSO_4$ 形式沉淀分离出来，过滤、洗涤后，溶于醋酸溶液，并加入 $K_2Cr_2O_7$ 使之沉淀为 $PbCrO_4$。将 $PbCrO_4$ 过滤洗涤后，溶于 HCl－NaCl 溶液中，加入 KI 并用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定，以淀粉作指示剂 2）铬酸铅沉淀－亚铁滴定法 用硝酸溶解试样，在硝酸锶存在下，加入过量 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液，在 pH＝3～4 的醋酸缓冲体系中将铅定量沉淀为 $PbCrO_4$。无须过滤分离，加入盐酸提高酸度后，以邻苯氨基苯甲酸为指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定
铅基合金	Sb	亚硫酸钠还原－溴酸钾滴定法 用浓硫酸溶解试样（加入硫酸氢钾提高沸点）。加入盐酸，加入 Na_2SO_3 还原锑至 Sb（Ⅲ）。加热蒸发浓缩后，再加水煮沸。在 2～4 mol/L HCl 介质中，以甲基橙为指示剂，用 $KBrO_3$ 标准溶液滴定，滴至红色消失为终点
钛铁	Ti	铝片还原－硫酸高铁铵滴定法 将试样用稀硫酸溶解，用金属铝片将 Ti 还原为 Ti（Ⅲ），并将体系与空气隔绝（可加盖带导管的橡皮塞，导管通入碳酸氢钠饱和溶液），加热煮沸。冷却后，加入硫酸铵饱和溶液，以 KSCN 作指示剂，用硫酸高铁铵标准溶液迅速滴定至红色出现为终点
	Sn	铁粉还原－碘酸钾滴定法 用硫酸及氟硼酸溶解试样，并加入 H_2O_2 氧化。加热蒸发后，加入盐酸。在盐酸介质中，加入纯铁粉和催化剂 $SbCl_3$，在隔绝空气的状态下加热，将 Sn（Ⅳ）还原为 Sn（Ⅱ）。冷却，以淀粉为指示剂，用 KIO_3 标准溶液滴定 Sn（Ⅱ），至蓝紫色出现为终点





续表 2.3-20

试样	被测组分	测定方法提要
钢铁	S	将试样与金属锡（助熔剂）置于瓷舟中，在 1 300℃管式炉中通空气加热，使 S 氧化成为 SO_2。用水吸收 SO_2。以淀粉为指示剂，用 I_2 标准溶液滴定至蓝色出现为终点
	Mn	过硫酸铵法（亚砷酸钠 - 亚硝酸钠法） 试样用酸溶解后，将锰处理为 Mn（Ⅱ）。在氧化性酸的介质中，以 $AgNO_3$ 为催化剂，用 $(NH_4)_2S_2O_8$ 氧化 Mn（Ⅱ）至 MnO_4^-，然后用亚砷酸钠 - 亚硝酸钠混合溶液滴定之
	Fe^{2+}	1）含约 1 mol/L 盐酸或硫酸的试液中，加入适量磷酸，以二苯胺磺酸钠为指示剂，用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定 2）含约 1 mol/L 盐酸、硫酸或高氯酸的试液中，以邻二氮菲 - 亚铁为指示剂，用 $Ce(SO_4)_2$ 标准溶液滴定
	Fe^{3+}	1）于盐酸或硫酸的酸性试液中，以硫氰酸铵为指示剂，用三氯化钛或硫酸亚铁标准溶液滴定至红色消失 2）将盐酸试液加热煮沸，逐滴加入 $SnCl_2$ 溶液，趁热还原 Fe^{3+} 为 Fe^{2+}。冷却后，过量的 $SnCl_2$ 用 $HgCl_2$ 氧化破坏。随即加水稀释，加入 H_2SO_4-H_3PO_4 混合酸和二苯胺磺酸钠指示剂，用 $K_2Cr_2O_7$ 标准溶液滴定，滴至溶液出现紫色为终点

1.4　沉淀滴定法

沉淀滴定法是利用沉淀反应进行滴定分析的方法。虽然沉淀反应的种类很多，但适用于滴定分析的并不多，原因是许多沉淀反应不能满足滴定反应的基本要求，如：很多沉淀的组成不固定，共沉淀现象严重，沉淀生成的速度比较慢，溶液容易呈过饱和，缺乏适当的指示剂，等等。

通常应用最多的沉淀滴定法是银量法，即产物为银盐沉淀的滴定法，可用于测定 Cl^-、Br^-、I^-、SCN^- 和 Ag^+ 等；其它方法还有：生成汞盐沉淀（如 HgS）的汞量法，以及生成铅盐（如 $PbSO_4$）、钡盐（如 $BaSO_4$）、锌盐（如 $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$）、钍盐（如 ThF_4）等。

1.4.1　沉淀滴定法中的指示剂

根据变色机理的不同，沉淀滴定法中使用的指示剂常分为特殊指示剂和吸附指示剂。表 2.3-20 列出了一些常用的指示剂。

表 2.3-20　沉淀滴定法中常用的一些指示剂

指示剂	滴定剂	被滴定离子	颜色变化	配制方法
特殊指示剂				
铬酸钾 K_2CrO_4	$AgNO_3$	Cl^-、Br^-	黄→砖红	5%水溶液（每 100 ml 被滴定体积加 2.5 ml）
铁铵矾 $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	KSCN NH_4SCN $AgNO_3$	Ag+ SCN^-	近无色 →浅红褐 红→无色	40 g 指示剂溶于适量水中，用 1 mol/L HNO_3 稀释至 100 ml（每 50 ml 被滴定体积加 1～2 ml）
吸附指示剂				
荧光黄	$AgNO_3$ NaCl	Cl^-、Br^- SCN^- Ag^+ （pH = 7～10）	黄绿→粉红 粉红→黄绿	0.2%乙醇溶液
二氯（P）荧光黄	$AgNO_3$	Cl^-、Br^- SCN^- I^-	红紫→蓝紫 玫瑰红→紫 黄绿→橙	0.1%钠盐水溶液或 0.1%乙醇（60%～70%）溶液
二氯（R）荧光黄	$AgNO_3$	Cl^-、Br^-、I^-、 SCN^- （pH = 4～10）	黄绿→红	0.1%钠盐水溶液或 0.1%乙醇（60%～70%）溶液
四溴荧光黄 （曙红）	$AgNO_3$	Br^-、I^-、 SCN^- （pH = 2～10）	橙→深红	0.5%钠盐水溶液或 0.1%乙醇（60%～70%）溶液



续表 2.3-20

指示剂	滴定剂	被滴定离子	颜色变化	配 制 方 法
吸附指示剂				
四碘荧光黄（碘曙红）	$AgNO_3$ $Hg_2(NO_3)_2$ $Pb(NO_3)_2$	Br^-、I^-、SCN^- Cl^-、Br^- MoO_4^{2-}	橙→红紫 玫瑰→暗红 橙→暗红	0.5%钠盐水溶液或0.1%乙醇溶液
罗丹明 6G	$AgNO_3$	Br^-、Cl^-（酸性溶液）	红紫→橙	0.1%水溶液
茜素红 S	BaCl $Pb(NO_3)_2$	SO_4^{2-} $[Fe(CN)_6]^{4-}$	黄→玫红 黄→玫红	0.2%水溶液
二苯胺	$K_4[Fe(CN)_6]$ Zn^{2+}	Zn^{2+} $[Fe(CN)_6]^{4-}$	蓝→黄绿 微绿→蓝紫	1%硫酸－水（24+1）溶液
二苯卡巴肼（二苯氨基脲）	$Hg_2(NO_3)_2$ $AgNO_3$	Cl^-、Br^- CN^-	无色→紫 无色→紫	1%乙醇－水（19+1）溶液
偶氮氯膦Ⅲ	Ba^{2+}	SO_4^{2-}	红→蓝绿	0.05%乙醇溶液

1.4.2 采用不同指示剂的银量法

根据指示终点所采用的指示剂不同，银量法主要有以下几种方法。

（1）莫尔（Mohr）法

以铬酸钾作指示剂，在中性或弱碱性（pH=6.5~10.5）的试液体系中，用 $AgNO_3$ 标准溶液直接滴定 Cl^- 或 Br^-，至化学计量点时出现砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀，可准确地指示终点。必要时需作指示剂空白校正。

由于 AgI 和 AgSCN 的吸附能力较强，终点时将有部分 I^- 或 SCN^- 被沉淀吸附，引起较大的负误差，所以莫尔法并不适宜于滴定 I^- 或 SCN^-。

（2）伏尔哈德（Volhard）法

以铁铵矾作指示剂，用 KSCN 或 NH_4SCN 溶液滴定 Ag^+，终点时因形成 $FeSCN^{2+}$ 络离子而出现红色。更多情况下是利用这一方法返滴定测定卤素离子。滴定通常在 0.1~1 mol/L HNO_3 介质中进行，终点时的 Fe^{3+} 浓度一般需为 0.015 mol/L 左右。

用 SCN^- 滴定 Ag^+ 时，由于 AgSCN 沉淀吸附 Ag^+ 的能力比较强，易过早出现 $FeSCN^{2+}$ 的红色，因此需要充分搅拌，促使尽快达到平衡，继续滴定至红色不再褪去为终点。

用伏尔哈德法返滴定测定 Cl^- 时，溶液中 AgCl 和 AgSCN 两种沉淀同时存在。当溶液中过量的 Ag^+ 被滴完后，继续加入的 SCN^- 能够使 AgCl 沉淀转化为 AgSCN，置换出 Cl^-，造成误差。可在返滴定前将 AgCl 沉淀过滤除去，再用 KSCN 标准溶液回滴滤液和洗涤液中的 Ag^+。也可在返滴定前加入数毫升硝基苯，覆盖凝聚的 AgCl 沉淀表面，使转化速度变慢。

用伏尔哈德法测定 Br^- 或 I^- 时，因为 AgBr 和 AgI 的溶解度都比 AgSCN 小，所以不存在上述沉淀转化的问题。但 Fe^{3+} 能够将 I^- 氧化成 I_2，所以，测定 I^- 时应该在 AgI 沉淀完毕之后再将指示剂加入。

（3）法扬司（Fajans）法

利用吸附指示剂（如荧光黄、二氯荧光黄、曙红等）的颜色变化来指示终点。吸附指示剂是一种有机染料，它的离子可以作为沉淀表面吸附时的抗衡离子，比较强烈地被带正电荷的沉淀胶体微粒所吸附，发生明显的颜色变化，从而指示滴定终点。

使用吸附指示剂时，应注意不同指示剂的不同吸附能力和所需的适当酸度，注意避免直接光照引起的卤化银胶体微粒感光变成灰黑色，还要加入糊精等保护胶体，以使得沉淀比表面增大、指示剂变色明显。

1.4.3 沉淀滴定法的应用

表 2.3-21 列出了沉淀滴定法的某些应用实例。

表 2.3-21 沉淀滴定应用实例

被测离子	滴 定 剂	指 示 剂	测定方法提要
Ag^+	KSCN 或 NH_4SCN	铁铵矾	宜在约 0.8 mol/LHNO_3 介质中滴定，近终点时应剧烈搅拌。Hg^{2+}、NO_2^-、SO_4^{2-}、Pd^{2+} 等有干扰
	KBr	罗丹明 6G	HNO_3 体系，应控制酸度≤0.3 mol/L，银盐浓度≥0.005 mol/L
AsO_4^{3-}	KSCN	铁铵矾	pH=7~9 时加入 Ag^+，生成 Ag_3AsO_4 沉淀，过滤后溶于 HNO_3，以 KSCN 溶液滴定之。所有在 pH=7~9 时能 Ag^+ 被沉淀的离子不应存在
Ba^{2+}	H_2SO_4	偶氮氯膦Ⅲ	在 HCl 条件下，加入一定量丙酮、3 滴指示剂，用 H_2SO_4 标准溶液滴定至蓝色变为紫红色为终点



续表 2.3-21

被测离子	滴　定　剂	指　示　剂	测定方法提要
Br^-	$AgNO_3$ 及 KSCN	铁铵矾	于酸性溶液中加入过量 $AgNO_3$ 标准溶液沉淀出 AgBr 后，加指示剂，用 KSCN 返滴定。避光反应 Cl^-、I^-、CN^-、SCN^-、S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 等有干扰
	$AgNO_3$	曙红	在 pH≥1 酸性介质中，测定浓度≥0.000 5 mol/L Br^-。酸性中能被 Ag^+ 沉淀的离子有干扰
Cl^-	$AgNO_3$ 及 KSCN	铁铵矾	于酸性溶液中加入过量 $AgNO_3$ 标准溶液沉淀出 AgCl 后，滤去（或加入硝基苯），加指示剂，用 KSCN 标准溶液返滴定至浅红色为终点。避光反应 Br^-、I^-、CN^-、SCN^-、S^{2-}、$S_2O_3^{2-}$ 等有干扰
	$AgNO_3$	铬酸钾	在 pH = 5 ~ 7 介质中测定，近终点指示剂浓度应达 0.002 5 mol/L。滴定至剧烈摇动后见沉淀表面呈浅砖红色、溶液呈黄色透明为终点 AsO_4^{3-}、Ba^{2+}、Bi^{3+}、Br^-、I^-、CN^-、PO_4^{3-}、S^{2-}、Pb^{2+} 及还原剂有干扰
	$AgNO_3$	二氯荧光黄	在 pH = 4 条件下测定，加入保护胶体，避光反应。近终点时溶液呈橙棕色，终点为橙色，微过量即呈红色
	$Hg_2(NO_3)_2$	碘曙红	
Cl^-、Br^-	$Hg_2(NO_3)_2$	溴酚蓝	于酸性溶液中滴定，终点时黄色变紫色（近终点浅紫色隐约可见，终点时紫色转深）
CN^-	$AgNO_3$	荧光黄	在 $NaHCO_3$ 存在下进行滴定，终点由黄绿色转变为红色沉淀
I^-	$AgNO_3$	二氯荧光黄	在 0.01 mol/L HNO_3 介质中滴定。当 I^- 浓度≥0.01 mol/L 时，可在 Cl^- 存在下直接滴定
	$AgNO_3$ 及 KSCN	铁铵矾	于酸性溶液中边搅拌边加入过量 $AgNO_3$ 标准溶液，AgI 沉淀后，加入指示剂，用 KSCN 标准溶液滴定至浅红色
I^-、SCN^-	$AgNO_3$	曙红	在 0.1 mol/L HAc 介质中滴定
I^-、Br^-	$AgNO_3$	碘曙红	终点由橙色转变为红紫色
Hg_2^{2+}	NaCl	溴酚蓝	
SO_4^{2-}	$BaCl_2$	茜素红 S	在水-乙醇介质中进行滴定，同时作空白校正。有 Al 和 Fe 存在时，以 NaF 及三乙醇胺掩蔽之
	$BaCl_2$	偶氮氯膦Ⅲ	在 pH = 1.5 ~ 2.5 条件下，加入一定量丙酮，终点由紫红色转变为蓝色（由于白色 $BaSO_4$ 沉淀的存在，实际颜色为蓝灰色）
SCN^-	$AgNO^3$	溴甲酚绿	在中性介质中进行滴定
Zn^{2+}	$AgNO_3$ 及 KSCN	硝酸铁	用于测定少量及适量的 Zn。以 $Zn[Hg(SCN)_4]$ 形式沉淀后，过滤，溶于 1.6 mol/L HNO_3 中，加入过量 $AgNO_3$，30 min 后，加入指示剂，以 KSCN 溶液滴定之。反应为： $Zn[Hg(SCN)_4] + 2Ag^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2AgSCN + Hg(SCN)_2$ As^{5+}、Fe^{3+}、Pb^{2+}、Sb^{5+}、Sn^{4+} 无干扰
	$K_4[Fe(CN)_6]$	二苯胺	在 0.18 mol/L HCl − 0.75 mol/L NH_4Cl 介质中滴定。20℃，注意控制滴定速度。Cd^{2+}、Mn^{2+}、大量 Fe^{3+}、大多数重金属、NO_2^- 及氧化剂有干扰

1.5　非水滴定法

以非水溶剂作为滴定体系介质，具有诸多优点：

1）可溶解某些在水中难溶因而无法滴定的物质，进行非水滴定；

2）以质子自递常数很小的非水溶剂替代两性较强的水溶剂，使得一些离解常数较小的酸或碱在碱性溶剂中增强酸度、在酸性溶剂中增强碱度，得以顺利滴定；

3）以具有“区分效应”的非水溶剂替代具有“拉平效应”的水溶剂，使得某些强度不同的酸或碱得以区分，从而可能进行分别滴定；

4）某些遇水发生副反应的物质，以及某些试样中水分的测定，某些计量关系涉及到水的消耗或产生的分析反应，必须在非水溶剂中进行滴定；

等等。

非水滴定具有一般滴定分析快速、准确、简便的特点，



包括了酸碱滴定、络合滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定等类型。虽然它最多的应用在于酸碱滴定，但是由于非水溶剂能够降低沉淀溶度积、增大络合物稳定性、减少水中溶解氧的影响，非水溶剂中的沉淀滴定、络合滴定、氧化还原滴定也有很大的优越性。

1.5.1　非水滴定中的常用溶剂

非水溶液中酸碱滴定常用的溶剂种类很多。选择溶剂的主要考虑是其酸碱性、质子自递常数、介电常数以及溶质在其中的在其中的溶解度。通常根据溶剂的酸碱性，定性地分为两大类。

（1）质子传递溶剂（两性溶剂）

这类溶剂分子中具有可传递的质子，既具有酸性又具有碱性。它们既能给出质子，又能接受质子，本身还能发生质子自递反应。

若用 SH 表示两性溶剂，溶剂分子之间的质子自递反应为

$$SH + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^-$$

溶剂化质子 SH_2^+ 是溶剂中能够存在的最强酸（比之更强的都将被“拉平”到 SH_2^+ 的强度），溶剂碱离子 S^- 是溶剂中能够存在的最强碱。它们的浓度乘积为溶剂的质子自递常数

$$K_s = [SH_2^+][S^-]$$

溶剂的质子自递常数 K_s 越小，其中的酸碱反应将进行得越完全。

根据两性溶剂给出和接受质子能力的不同，还可进一步分为以下三类。

1）酸性溶剂　即酸性比水强的两性溶剂。与水相比，它们给出质子的能力更强，接受质子的能力更弱。如甲酸、乙酸、丙酸、三氟乙酸等。

2）碱性溶剂　即碱性比水强的两性溶剂。与水相比，它们接受质子的能力更强，给出质子的能力更弱。如乙二胺、丁胺、N，N-二甲替甲酰胺和液氨等。

3）中性溶剂　即酸性与碱性相互平衡的两性溶剂，其给出和接受质子的能力相当。如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇等，又被称为羟基溶剂。

（2）非质子传递溶剂

溶剂分子不具有可传递的质子，分子之间没有质子自递反应。它们或者不参与反应，既不能给出质子，又不能接受质子，如苯、氯仿、四氯化碳等，也被称作惰性溶剂；或者仅有弱的接受质子倾向而不能给出质子，即只具有碱性而不具有酸性，被称作极性非质子传递溶剂，其中有的碱性较强些如吡啶，有的碱性很弱如丙酮、甲基异丁基酮等。

表 2.3-23 列出了一些常用的非水溶剂及其性质。

1.5.2　非水滴定中的常用指示剂

非水滴定的终点检测可以应用电位法、库仑法和指示剂法等。指示剂法因其简单易行而最常用，其关键在于选择合适的指示剂。一般在水溶液中使用的指示剂常常也可用于非水滴定。例如：在冰醋酸溶剂中用 $HClO_4$ 滴定剂（溶于冰醋酸中）滴定碱时，常用甲基紫和结晶紫作指示剂；在碱性溶剂或混合溶剂中滴定弱酸时，常用百里酚蓝和百里酚酞作指示剂。但在非水溶剂中，影响指示剂变色的因素远比水溶剂中复杂。

表 2.3-23 列出了一些非水滴定中常用的指示剂。由于非水溶液中的影响因素十分复杂，指示剂在不同介质中的变色范围会有所不同，使用时应根据介质来进行选择。

表 2.3-22　常用非水溶剂及其性质

溶剂	沸点（101.3 kPa）/℃	冰点/℃	密度 ρ（25℃）/g·mL⁻¹	质子自递常数 pK_s	介电常数 D（25℃）
甲醇	64.5	−97.5	0.786 8	16.7	32.6
乙醇	78.3	−114.5	0.785 1	19.1	24.3
正丙醇	97.2	−126.2	0.799 5		20.1
异丙醇	82.4	−89.5	0.781 0	20.8	18.3
正丁醇	117.7	−89.5	0.802 1（30℃）		17.1
乙二醇	197.9	−12.6	1.106 64（30℃）		37.7（35℃）
丙二醇	188.2		1.032 8		32.0（20℃）
正丁胺	76.2	−50.5	0.741 4（20℃）		5.3（21℃）
乙二胺	117.0	10.51	0.897 7（20℃）	15.3	12.9
三乙胺	89.35	−114.7	0.732 55（15℃）		2.42
苯胺	184.4	−5.98	1.017 5		6.89（20℃）
吡啶	115.6	−41.8	0.972 8	2.15	12.3
二甲亚砜	189	18.45	1.100	17.3	46.7
丙酮	56.2	−95.35	0.785 1	7.55	20.7
丁酮	79.5（99.5%）	−87.3	0.799 45	25.5	18.51
甲基异丁基酮	115.7	−83.5	0.796 1	>30	13.11（20℃）
N，N-二甲基甲酰胺	153.0	−61	0.944 5	>21	36.7
乙酸酐	140.0	−73.1	1.069 1（30℃）	14.52	20.7
乙酸乙酯	77.1	−84.0	0.894 6		6.0
乙腈	81.6	−45.7	0.776 8	26.5	37.5



续表 2.3-22

溶剂	沸点（101.3 kPa）/℃	冰点/℃	密度 ρ（25℃）/g·mL^{-1}	质子自递常数 pK_s	介电常数 D（25℃）
氯仿	61.2	-63.6	1.489 2（20℃）		4.8（20℃）
氯苯	131.69	-45.58	1.016 3（20℃）		5.621
四氯化碳	76.75	-22.99	1.548 2		2.238（20℃）
苯	80.1	5.5	0.873 7		2.27
甲苯	110.6	-95.0	0.862 3		2.4
二氯乙烷	83.4				10.23
甲酸	100.7	8.25	1.213 3	6.2	58.5（16℃）
冰醋酸	118.1	16.63	1.043 7	14.45	6.15（20℃）

表 2.3-23　非水滴定中常用的指示剂

指　示　剂	质量浓度/g·L^{-1}	溶　　剂	颜 色 变 化	被 测 物 质
滴定碱				
甲基黄	1.0	氯仿	黄→红	胺类
甲基红	1.0	氯仿	黄→红	磷酸酯
甲基橙	1.0	乙二醇	黄→深红	吗啡类麻醉剂
百里酚酞	1.0	吡啶	亮黄→浅蓝	胺类
百里酚蓝（麝香草酚蓝）	1.0	二甲基甲酰胺 甲醇，乙二醇	黄→蓝	尼龙，铵盐，生物碱类
刚果红	1.0	1，4-二氧六环	红→蓝	胺类
金莲橙 OO（二苯胺橙，苯胺黄）	1.0	乙醇	黄→紫	碱类，水杨酸酯
结晶紫	1.0	乙酸	浅蓝→绿（黄）	碱类
溴甲酚绿	5.0	氯仿	绿→无色深红	胺类
溴酚蓝	1.0	氯苯，氯仿，乙醇，乙酸	紫→黄	胺类，生物碱类
滴定酸				
对氨基偶氮苯	1.0	氯仿	黄→红	间苯二酚
对羟基偶氮苯	1.0	丙酮，乙二胺	无色→黄	羧酸
邻硝基苯胺	1.5~2.0	乙二胺 二甲基甲酰胺	黄→橙红	酸性极弱的酚类
偶氮紫	5.0	二甲基甲酰胺 吡啶	橙→浅蓝	酚类，烯醇类
酚红	1.0	乙醇	红→黄	
酚酞	1.0	吡啶，乙醇+苯	无色→深红	脂肪酸，巴比妥酸
溴百里酚蓝（溴麝香草酚蓝）	1.0	吡啶，乙酸， 丙烯腈	黄→浅蓝	有机物
氧化还原滴定				
二苯胺	2.5	冰醋酸	无色→紫	氢醌
甲基红	1.0	冰醋酸	红→黄	氢醌
变胺蓝 B	1.0	吡啶	无色→蓝	抗坏血酸，β-萘酚
邻二氮菲-亚铁	0.15	冰醋酸	红→黄	氢醌
N-苯基对氨基偶氮苯	1.0	四氢呋喃	黄→橙红（紫）	醇类

1.5.3　非水滴定中的常用滴定剂

非水滴定中常用的一些酸滴定剂、碱滴定剂、氧化还原滴定剂，分别列于以下的表 2.3-24、表 2.3-25 和表 2.3-26 中。



表 2.3-24　非水滴定中的酸滴定剂

滴　定　剂	配 制 方 法	标　　定	备　　注
0.1 mol/L 高氯酸的冰醋酸标准溶液	取 900 ml 冰醋酸，冷至 25℃以下，缓缓加入 8.5 ml 72%的 $HClO_4$，摇匀，再滴加 9.5 g（约 8.8 ml）乙酸酐，摇匀，冷至室温，用冰醋酸稀至 1 000 ml，放置 24 h，备用。可以用此液稀释配制 0.01 和0.001 mol/L溶液	准确称取 0.2 g 邻苯二甲酸氢钾，溶于 25 ml 冰醋酸。以 0.2%结晶紫的冰醋酸溶液为指示剂，滴定到稳定蓝色。同时作空白校正	也可配制高氯酸的冰醋酸-四氯化碳，二氧六环，乙二醇-异丙醇等标准溶液
0.1 mol/L 氟磺酸的冰醋酸标准溶液	取精制的无水氟磺酸约 14.8 g，用冰醋酸溶解后，稀至 1 000 ml	准确称取 0.2 g 邻苯二甲酸氢钾，溶于 25 ml 冰醋酸。以 0.2%结晶紫的冰醋酸溶液为指示剂滴定到稳定蓝色。同时作空白校正	还可配制氟磺酸的醇标准溶液
0.1 mol/L 氯磺酸的冰醋酸－丁酮标准溶液	取 7 ml 氯磺酸于 250 ml 冰醋酸中，用丁酮稀释成 0.1 mol/L	以乙酸钠为基准物质，冰醋酸－丁酮为溶剂，甲基橙为指示剂进行标定	
0.5 mol/L 盐酸的甲醇标准溶液	取 84 ml 6 mol/L HCl 溶液，溶于甲醇，并稀至 1 000 ml	以酚酞为指示剂，每天用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液标定	
氢溴酸的冰醋酸标准溶液	将溴通入四氢化萘中，产生溴化氢并通入冰醋酸中，使其浓度达到 0.1 mol/L或 0.5 mol/L	准确称取 0.2 g 邻苯二甲酸氢钾，溶于 25 ml 冰醋酸。以 0.2%结晶紫的冰醋酸溶液为指示剂，滴定到稳定蓝色。同时作空白校正	也可直接用溴化氢试剂配制

表 2.3-25　非水滴定中的碱滴定剂

滴　定　剂	配 制 方 法	标　　定	备　　注
0.1 mol/L 甲醇钾的苯－甲醇标准溶液	20 ml 甲醇＋50 ml 苯混匀，在冰浴中冷却，称取 4 g 金属钾（已除去杂质），切成小片，分多次逐步加入混合溶剂中。金属钾与甲醇反应非常激烈，会放出大量热而燃烧，配制时要充分冷却降温	准确称取 0.2 g 辛可芬基准物质，溶于 20 ml 无水吡啶中，用百里酚蓝（终点为蓝色）或酚酞为指示剂进行标定，同时作空白校正。也可用苯甲酸为基准物质，在二甲基甲酰胺中进行标定	也可配制 0.1 mol/L 甲醇钾的吡啶－苯－甲醇标准溶液
0.1 mol/L 甲醇钠的苯－甲醇标准溶液	称取 2.3 g 纯金属钠，切片，用无水甲醇洗净，分别多次加入经冷却的 150 ml无水甲醇中，溶解后，用苯稀释至 1 000 ml	准确称取 0.2 g 辛可芬基准物质，溶于 20 ml 无水吡啶中，用百里酚蓝（终点为蓝色）或酚酞为指示剂进行标定，同时作空白校正	还可配制 0.02 mol/L 甲醇钠的苯－甲醇及 0.1 mol/L 甲醇钠的吡啶标准溶液
0.1 mol/L KOH 的无水甲醇标准溶液	称取 3.0 g 分析纯 KOH 溶于 200 ml 无水甲醇中，并用甲醇稀释至 500 ml，在隔绝 CO_2 和湿气条件下过滤后保存	准确称取苯甲酸溶于苯或氯仿中，再加 1 ml 甲醇，以 0.5%百里酚蓝无水甲醇溶液为指示剂，在隔绝空气条件下标定，同时作空白对照	还可配成 0.1 mol/L 的 KOH 的异丙醇或正丙醇－苯的标准溶液
0.1 mol/L 氢氧化四丁基铵的苯－甲醇（10＋1）标准溶液	取 40 g 经重结晶纯化过的碘化四丁基铵，溶于 90 ml 无水甲醇中，加 20 g 氧化银，塞紧瓶盖振摇 1 h，离心分离，取上层清液并检验溶液中应无 I^-（如有 I^-，再加氧化银处理至无 I^-）。用玻璃漏斗过滤。隔绝 CO_2 和水气，收集滤液，用苯稀释至 1 000 ml，通氮气后密封保存。此液以强碱性阴离子交换树脂纯化后，经标定再应用	取 10 ml 二甲基甲酰胺，加入 3 滴 0.3%百里酚蓝的甲醇溶液作指示剂，用0.1 mol/L 氢氧化四丁基铵滴至纯蓝色，加入准确称量的 60 mg 苯甲酸基准物质，溶解后再滴定至终点。或准确称取 0.3 g 苯甲酸基准物质溶于 10 ml 吡啶，在氮气氛中用标准溶液进行电位滴定。同时作空白校正	还可配制氢氧化季铵的吡啶标准溶液，或直接通过强碱性阴离子交换树脂制备氢氧化季铵碱的标准溶液



表 2.3-26　非水滴定中的氧化还原滴定剂

滴　定　剂	配 制 方 法	标　　定	备　　注
0.05 mol/L 硝酸高铈铵的冰醋酸标准溶液 [$(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$]	取含水为 1 mol/L 的冰醋酸 950 ml，加热至 60℃，加入 26 g 硝酸高铈铵，冷却至室温，贮存于棕色瓶中	取 50.00 ml 溶液，加入 4 ml 70% $HClO_4$，用 0.04 mol/L 草酸钠（准确称取 5.36 g 草酸钠基准物质溶于 1 mol/L $HClO_4$ 的冰醋酸中并稀释至1 000 ml）标准溶液滴定至黄色消失	还可配制成 0.05 mol/L 硝酸高铈铵的乙腈标准溶液，以硫酸亚铁铵为基准物质、邻菲啰啉为指示剂进行标定
0.1 mol/L 溴的冰醋酸标准溶液	取 8.0 g 溴，用冰乙酸溶解，稀释至 1 000 ml，贮于棕色瓶中	取此溶液 10.00 ml，加入 10% KI 溶液，充分摇匀。以淀粉溶液为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定	也可配制成 0.05 mol/L 溴的碳酸丙烯酯标准溶液
卡尔·费休试剂	溶液甲：取 450 ml 无水甲醇（ω_{H_2O} < 0.05%）与 450 ml 分析纯无水吡啶（ω_{H_2O} < 0.1%）混合，在冰浴中冷却，然后通入经硫酸干燥的二氧化硫 90 g 溶液乙：取 30 g 重新升华的碘溶于无水甲醇（ω_{H_2O} < 0.05%），并稀释至 1 000 ml	准确称取 2～5 g 重蒸水，用无水甲醇（ω_{H_2O} < 0.05%）稀释至 1 000 ml，从中移取 10.00 ml，用卡尔·费休试剂滴定。同时作空白校正	凡能与碘反应的，能将碘离子氧化为碘的，或能与该试剂中某一组分作用生成水的物质均干扰测定

1.5.4　非水滴定法的应用

非水滴定可用于无机物分析、有机物分析、药物分析、工业分析等。表 2.3-27 列出了某些非水溶剂中滴定方法的应用示例。

表 2.3-27　某些非水滴定方法的应用

被 测 物 质	滴定体系溶剂	滴　定　剂	终 点 指 示
水	甲醇；甲醇－吡啶；甲醇－甲酰胺	卡尔·费休试剂（碘－甲醇溶液和吡啶－甲醇－二氧化硫混合溶液）	目视法
无机酸（硼酸）	丙酮；	氢氧化四丁基铵	电位法
	丙三醇＋异丙醇	氢氧化四丁基铵	电位法
无机酸（高氯酸、盐酸、硫酸、硝酸）	苯＋甲醇（10＋1）；二甲基甲酰胺＋氯仿（1＋1）	氢氧化钾乙醇溶液	甲基紫
	甲醇	环己胺甲醇溶液	电位法
羧酸	二甲基甲酰胺	甲氧基钾溶于苯－乙醇（10＋1）	百里酚蓝
氨基酸	冰醋酸	醋酸钠溶于醋酸溶液（加入过量高氯酸的醋酸溶液，加热后以醋酸钠滴定剂返滴定）	结晶紫
脂肪胺和芳香胺	乙酸＋氯仿	高氯酸溶于 1，4－二氧六环	电位法
酚	乙二胺	氨基乙氧基钠溶于乙二胺	邻硝基苯胺
高氯酸盐、硫酸盐、碘化物、柠檬酸盐、苦味酸盐、苯甲酸盐	二甲基甲酰胺＋乙二胺（1＋15）	甲氧基钾溶于苯－甲醇（10＋1）	偶氮紫；百里酚蓝
溴化物、氯化物、亚硝酸盐、硼酸盐	乙二醇＋异丙醇	盐酸的乙二醇－异丙醇（1＋1）溶液	甲基红指示剂
酚、醇	吡啶（含乙酸酐）	氢氧化钠的乙醇溶液	甲酚红＋百里酚蓝
丙烯腈	乙酸＋乙酸酐	盐酸的甲醇溶液	亚甲基蓝＋甲基红
苯甲酸钠	氯仿	高氯酸的冰醋酸溶液	溴酚蓝＋间胺黄
三氯化铝	乙二胺；二甲基甲酰胺	甲醇钠的苯－甲醇（5＋1）溶液	麝香草酚蓝指示剂
安替比林络合物（Fe、Tl 等）	丙酮＋二甲基甲酰胺（6＋1）	氢氧化四乙基铵的苯－甲醇（3＋1）溶液	电位法



续表 2.3-27

被测物质	滴定体系溶剂	滴定剂	终点指示
8-羟基喹啉盐（Al、Ba、Bi、Ca、Cd、Co、Ni、Fe、Ga、Mg、Na、Sr、Th、Tl、Zn 等）	丙酮	高氯酸冰醋酸溶液	电位法
	氯仿	二乙氨基二硫代甲酸钠溶液	光度法
	乙酸	高氯酸乙酸溶液	电位法
	乙二胺	甲醇钾溶液	电导法
高锰酸盐 重铬酸盐 钒酸盐	乙酸	抗坏血酸的乙酸溶液	电位法（铂－甘汞）
碱金属乙酸盐	甲乙酮＋乙酸	氯磺酸	电位法；电导法
	乙二醇＋四氢呋喃	盐酸；高氯酸	电位法；目视法
稀土硝酸盐	乙酸＋乙酸酐＋氯仿 乙醇＋丙酮	高氯酸	电位法
As（Ⅲ）、Sb（Ⅲ）	乙酸	溴的乙酸溶液	电位法（铂－甘汞）
Fe^{3+}	苯＋乙醇	环己二胺四乙酸	电导法
	异戊醇＋硫氰酸钾溶液	EDTA 溶液	目视法
Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cd^{2+}、Cu^{2+}	甲醇	EDTA 溶液	目视法（二甲苯蓝Ⅱ）
Co、Cd、Cu、Fe、MnNi、Zn	二甲基甲酰胺＋伯胺	8－羟基喹啉	光度法
吡啶	乙酸＋乙腈	HCl	电位法
高分子化合物中的氨基	硝基甲烷＋甲酸（1＋1），乙酸，乙二醇＋异丙醇，苯，溴代苯＋丙酮	盐酸的乙酸溶液	指示剂法，电位法，电导法
酚类化合物	甲醇	各种碱	电位法
	丙酮	NaOH，KOH，氢氧化四丁基铵	电位法，电导法
	甲乙酮	甲醇钠	电位法
	二甲基甲酰胺	甲醇钠，氢氧化四乙基铵	电位法，电导法
醛	乙酸	$K_4[Fe(CN)_6]$	安培法
	乙醇	硫代硫酸钠	碘滴定法
酮	吡啶＋盐酸羟胺甲醇溶液	卡尔·费休试剂	电位法，目视法
酯	吡啶	甲醇钠的甲醇溶液	电位法
	乙二胺，二甲基甲酰胺	甲醇钠的苯－甲醇溶液或甲醇钾的苯－甲醇溶液	电位法，目视法
	吡啶，丙酮	季铵碱的苯＋甲醇（10＋1）溶液	电位法
天然化合物，天然橡胶	乙酸	高锰酸钾的乙酸溶液	电位法（铂－甘汞）

2 重量分析法

重量分析法通过化学反应及一系列操作步骤，将试样中的待测组分予以分离，并转化为一定的称量形式（某种纯粹的组成固定的化合物），再进行称量，从而确定待测组分含量。根据分离方法的不同，可以分为沉淀法、电解法和气化法等三类。

电解法（也称电重量法）是利用电解作用，使被测组分转化为金属或其他形式在电极上还原或氧化析出，根据电极增加的重量，计算被测组分的含量，见第 4 章。

气化法是利用加热等方法使被测组分转化为挥发性物质逸出，根据试样减轻或吸收剂增加的重量，算出被测组分的含量。

沉淀法是利用沉淀剂将被测组分转化为沉淀形式，过滤、洗涤，并进一步灼烧转化为称量形式，称得其重量，计算出被测组分的含量。它是重量分析中的主要方法。一般情况下所称的重量分析法，往往仅指此类以沉淀反应为基础的分析方法。

重量分析是化学分析法中最经典的方法，适用于测定含量大于 1% 的常量组分，准确度相当高，只是操作麻烦，比较费时。近年来，重量分析方法在实际应用中逐渐被其他分析方法所替代。但是，由于重量分析法的高度准确性，仍被

作为标准方法在必要时使用，而对于某些特殊组分（如硫、硅、水分、不溶物、灼烧失量、残渣等）的测定，还是普遍使用的方法。

在重量分析中，为了保证测定的准确性及便于操作，对沉淀形式和称量形式都有一定要求。如对沉淀形式的要求为：①沉淀的溶解度小，以保证被测组分沉淀完全，不致因溶解损失而引起不可忽略的误差；②沉淀颗粒应尽可能较大些，以便于过滤和洗涤；③沉淀尽量纯净，避免沾污；④沉淀要易于转化为合适的称量形式；等等。

对称量形式的要求则为：①应有确定的化学组成；②性质稳定，不受空气中组分如水分、CO_2 和 O_2 等的影响；③摩尔质量比较大，而被测组分在称量形式中的相对含量较小，即称量形式与被测组分的质量比值大，以减小称量时的相对误差。

对于沉淀来说，根据其颗粒大小不同，可大致分为晶形沉淀、无定形沉淀（也称胶状沉淀、非晶形沉淀）、凝乳状沉淀三类，制备沉淀时相应采取各自适宜的沉淀条件。如制备晶形沉淀时，要求获得颗粒比较大的沉淀，能尽量减少杂质的吸留。通常在过饱和度 Q/S 比较小（Q 为沉淀析出时的构晶离子浓度，S 则为沉淀的溶解度）的条件下进行，即要求：稀释溶液至浓度较低，加热，慢慢滴加沉淀剂，防止局部过浓，待沉淀完成后还需陈化。而对于体积庞大疏松、包夹吸附严重的无定形沉淀，注重的是促使沉淀凝聚，防止胶溶，减少大的表面积对杂质的吸附，提高沉淀的纯净度。一般在稍浓的热溶液中、且存有大量挥发性电解质的条件下进行沉淀，并且及时过滤。凝乳状沉淀同样也需注意促使沉淀微粒凝聚，减小比表面，降低杂质的吸附量，并防止洗涤时发生胶溶现象。

关于沉淀灼烧温度的确定，常参照由差热分析结果推出的热稳定范围。一般采用热稳定范围内较高一些的温度条件。

2.1　难溶化合物的溶度积

重量分析所利用的难溶化合物应当具有较小的溶解度 S。影响沉淀溶解度的因素很多，如同离子效应、酸效应、盐效应、络合效应等各种副反应的影响，以及体系温度、介质、晶体颗粒大小等等。

若以沉淀 MA 为代表，MA 在纯水中的溶解度可以表示为

$$S = a_{M^+} = a_{A^-}$$

各离子活度的乘积称为活度积常数 $K_{sp}^{\ominus}$

$$K_{sp}^{\ominus} = a_{M^+}\ a_{A^-}$$

而实际上更多地采用溶度积常数 K_{sp}

$$K_{sp} = [M^+][A^-] = \frac{a_{M^+}\ a_{A^-}}{\gamma_{M^+}\ \gamma_{A^-}} = \frac{K_{sp}^{\ominus}}{\gamma_{M^+}\ \gamma_{A^-}} \tag{2.3-22}$$

重量分析中常引用溶度积 K_{sp} 来对沉淀的溶解损失进行考虑。表 2.3-28 即列出了一些难溶化合物的溶度积。

表 2.3-28　难溶化合物的溶度积（18～25℃）

化合物	K_{sp}（$I=0$）	化合物	K_{sp}（$I=0$）
Ag_3AsO_4	1.12×10^{-20}	AgOH	1.9×10^{-8}
AgBr	5.0×10^{-13}	AgI	8.3×10^{-17}
Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}	Ag_2S	6.3×10^{-50}
AgCl	1.77×10^{-10}	AgSCN	1.07×10^{-12}
Ag_2CrO_4	1.12×10^{-12}	$Al(OH)_3$	4.6×10^{-33}

续表 2.3-28

化合物	K_{sp}（$I=0$）	化合物	K_{sp}（$I=0$）
$Al(Ox)_3$①	5×10^{-33}	$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	3.0×10^{-41}
$BaCO_3$	4.9×10^{-9}	$Fe(OH)_2$	8×10^{-16}
BaC_2O_4	1.6×10^{-7}	$Fe(OH)_3$	3×10^{-39}
$BaC_2O_4\cdot H_2O$	2.3×10^{-8}	$FePO_4$	1.3×10^{-22}
BaF_2	1.1×10^{-6}	FeS	6.3×10^{-18}
$Ba_3(PO_4)_2$	3.4×10^{-23}	$Fe(Ox)_3$①	3.1×10^{-44}
$BaSO_4$	1.07×10^{-10}	$Ga(OH)_3$	7.0×10^{-36}
$Ba(Ox)_2$①	5×10^{-9}	$Ga(Ox)_3$①	8.7×10^{-33}
BiI_3	8.1×10^{-19}	Hg_2Cl_2	1.32×10^{-18}
$Bi(OH)_2Cl$	1.8×10^{-31}	$Hg_2(OH)_2$	2.0×10^{-24}
$Bi(OH)_3$	3×10^{-32}	$Hg(OH)_2$	4×10^{-26}
$BiPO_4$	1.3×10^{-23}	HgS 红色	4×10^{-53}
Bi_2S_3	1×10^{-97}	HgS 黑色	1.6×10^{-52}
$CaCO_3$	3.8×10^{-9}	Hg_2S	1×10^{-47}
$CaC_2O_4\cdot H_2O$	4×10^{-9}	$K[B(C_6H_5)_4]$③	2.25×10^{-8}
CaF_2	3.4×10^{-11}	K_2SiF_6	8.7×10^{-7}
$Ca(Ox)_2$①	7.6×10^{-12}	$La(C_2O_4)_3\cdot 9H_2O$	2.5×10^{-27}
$CaSO_4$	2.4×10^{-5}	LaF_3	7×10^{-17}
$CdCO_3$	5.2×10^{-12}	$La(OH)_3$ 新沉淀	2×10^{-19}
$Cd(OH)_2$ 新沉淀	2.8×10^{-14}	$Mg_3(AsO_4)_2$	2×10^{-20}
CdS	8×10^{-27}	$MgCO_3$	3.5×10^{-8}
$Cd(C_7H_6O_2N)_2$②	5.4×10^{-9}	MgC_2O_4	8.5×10^{-5}
$Co[Hg(SCN)_4]$	1.5×10^{-6}	MgF_2	6.5×10^{-9}
$Co(OH)_2$ 新沉淀	1.6×10^{-15}	$Mg(OH)_2$	1.8×10^{-11}
$Co(OH)_3$	3×10^{-45}	$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-13}
α－CoS	4×10^{-21}	$Mg(Ox)_2$①	4.0×10^{-16}
β－CoS	2×10^{-25}	$MnCO_3$	5.0×10^{-10}
$Co(C_7H_6O_2N)_2$②	1.1×10^{-11}	$MnC_2O_4\cdot 2H_2O$	1.1×10^{-15}
$Co(Ox)_2$①	1.6×10^{-25}	$Mn(OH)_2$	1.9×10^{-13}
$Cr(OH)_2$	1×10^{-17}	MnS 粉红	3×10^{-10}
$Cr(OH)_3$	6.3×10^{-31}	MnS 绿	3×10^{-13}
$CuCO_3$	2.3×10^{-10}	$Mn(Ox)_2$①	2.0×10^{-22}
CuCN	3.2×10^{-20}	$Ni(OH)_2$ 新沉淀	2×10^{-15}
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	1.3×10^{-16}	α－NiS	3×10^{-19}
CuI	1.1×10^{-12}	β－NiS	1×10^{-24}
CuOH	1.0×10^{-14}	γ－NiS	2×10^{-26}
$Cu(OH)_2$	1.3×10^{-20}	$Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$④	4×10^{-24}
Cu_2S	3×10^{-48}	$Ni(C_7H_6O_2N)_2$②	1.9×10^{-12}
CuS	6.3×10^{-36}	$Ni(Ox)_2$① 新沉淀	8×10^{-27}
CuSCN	4.8×10^{-15}	$Pb_3(AsO_4)_2$	4.1×10^{-36}
$Cu(C_7H_6O_2N)_2$②	6.6×10^{-15}	$PbCl_2$	1.6×10^{-5}
$Cu(Ox)_2$①	2×10^{-30}	PbC_2O_4	4.8×10^{-10}
$FeC_2O_4\cdot 2H_2O$	3.2×10^{-7}	$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}

续表 2.3-28

化合物	K_{sp} ($I=0$)	化合物	K_{sp} ($I=0$)
PbF_2	2.7×10^{-8}	$Th_3(PO_4)_4$	2.5×10^{-79}
PbI_2	7.1×10^{-9}	$Ti(OH)_3$	1×10^{-40}
$Pb(IO_3)_2$	3.2×10^{-13}	$TiO(OH)_2$	1×10^{-29}
PbO_2	3×10^{-66}	Tl_2S	5×10^{-21}
$Pb(OH)_2$	1.2×10^{-15}	$Tl(OH)_3$	6.3×10^{-46}
PbS	1.3×10^{-28}	$Tl(Ox)_3$ ①	4×10^{-33}
$Sb(OH)_3$	4×10^{-42}	$UO_2(OH)_2$	1.1×10^{-22}
Sb_2S_3	1.6×10^{-93}	$VO(OH)_2$	5.9×10^{-23}
$Sn(OH)_2$	8×10^{-29}	$Zn_3(AsO_4)_2$	1.1×10^{-27}
$Sn(OH)_4$	1×10^{-56}	$Zn_2[Fe(CN)_6]$	4.0×10^{-16}
SnS	1.0×10^{-25}	$Zn[Hg(SCN)_4]$	2.2×10^{-7}
$SrCO_3$	1.1×10^{-10}	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}
SrC_2O_4	5.6×10^{-8}	$Zn_3(PO_4)_2$	9.1×10^{-33}
$SrSO_4$	3.2×10^{-7}	$\alpha-ZnS$	1.6×10^{-24}
$Sr(Ox)_2$ ①	5×10^{-10}	$\beta-ZnS$	2.5×10^{-22}
$Th(C_2O_4)_2$	1.1×10^{-25}	$Zn(Ox)_2$ ①	5×10^{-25}
ThF_4	5×10^{-26}	$Zn(C_7H_6O_2N)_2$ ②	1.8×10^{-10}
$Th(OH)_4$	4.0×10^{-45}		

① Ox —— 8-羟基喹啉。

② $C_7H_6O_2N$——邻氨基苯甲酸。

③ $(C_6H_5)_4BNa$——四苯基硼酸钠。

④ $C_4H_8N_2O_2$——丁二酮肟。

2.2 金属氢氧化物沉淀的近似 pH 值

大多数金属离子都能形成氢氧化物沉淀，在重量分析中有着一定的应用。关于某些金属氢氧化物沉淀时的近似 pH 值，可参见第 2 章的表 2.2-6。

2.3 重量分析中常用的沉淀剂

表 2.3-29 列出了重量分析中常用的一些沉淀剂，列出的被沉淀元素并不一定完全。配制沉淀剂所用的溶剂在其名称之后的括号内标出。

2.4 均相沉淀法

为克服加入沉淀剂时产生的局部过浓现象，可采用均相沉淀法，即从均匀溶液中形成沉淀。此时的构晶离子是通过化学反应从溶液中缓慢地、均匀地产生出来，所以一般可以得到非常完整的粗大晶体。

从体系中缓慢产生构晶离子的方法大致有：

1）利用溶液 pH 值的改变；

2）通过适当的反应释放出沉淀剂或合成沉淀剂；

3）破坏被沉淀离子的络合物，释放出待沉淀离子；

4）利用某些元素不同价态化合物的溶解度不同，通过缓慢的氧化还原反应，使待沉淀离子转变为溶解度小的价态形式，沉淀析出；

5）加入溶有沉淀剂而与试液体系互不相溶的有机试剂，缓慢地加热，使有机试剂挥发去除，缓慢析出沉淀。

表 2.3-29 重量分析中常用的沉淀剂

沉 淀 剂	沉 淀 条 件	可定量测定的元素或离子	可沉淀的其他元素或离子
氨水 NH_3（水）	预先除去酸性 S^{2-} 组、B 及 F	Al、Be、Cr、Cu、Fe、In、La 及 RE、Sn、Ti、UO_2^{2+}	Au、Co、Ni、Ga、Ir、Nb、Ta、Os、P、Si、V、W、Y、Zn
六次甲基四胺 $(CH_2)_6N_4$（水）	预先除去酸性 S^{2-} 组、B 及 F	Al、Be、Cr、Cu、Fe、In、La 及 RE、Sn、Ti、UO_2^{2+}	Au、Co、Ni、Ga、Ir、Nb、Ta、Os、P、Si、V、W、Y、Zn
硫化氢 H_2S（水）	酸性溶液 （$[H^+]$ 0.2～0.5 mol/L）	As、Cu、Ge、Hg、In、Mo、Pt、Rh	Ag、Au、Bi、Cd、In、Os、Pb、Pd、Re、Ru、Sb、Sn、Te、Ti、V、W、Zn
磷酸氢二铵 $(NH_4)_2HPO_4$（水）	酸性介质	Bi、Co、Zn、Zr	Hf、In、Tl
磷酸氢二钠 Na_2HPO_4（水）	含柠檬酸或酒石酸的氨性溶液	Bi、Mg、Mn	Au、Ba、Ca、Hg、In、La、Pb、U、Zr、RE
硝酸银 $AgNO_3$（水）	稀硝酸溶液	Br^-、Cl^-、I^-、SCN^-	
	醋酸缓冲溶液，pH = 5～7	As（Ⅴ）、CN^-、OCN^-、IO_3^-、N_3^-、S^{2-}、Mo（Ⅵ）、V（Ⅴ）	
肼 N_2H_4（水）		Cu、Hg、Os、Rh、Se、Te	Ag、Au、Pt、Pd、Ru、Ir
草酸 $H_2C_2O_4$（水）	稀酸溶液	Ag、Au、Pb、Hg、La、Sc、Th、Zn、RE	Cu、Ni、U
酒石酸 $HOOC(CHOH)_2COOH$（水）		Ca、K、Nb、Sc、Sr、Ta	
苦杏仁酸 （杏仁酸，苯乙醇酸） $(C_6H_5)CHOHCOOH$	强酸性（HCl）	Zr、Hf	Pu^{4+}、Sc^{4+}、RE
邻氨基苯甲酸 $H_2N(C_6H_4)COOH$（乙醇）	氨及铵盐存在下，弱酸性或中性溶液	Cd、Co、Cu、Zn	Ag、Fe、Hg（Ⅱ）、Ni、Mn（Ⅱ）、Pb、Pd（Ⅱ）



续表 2.3-29

沉淀剂	沉淀条件	可定量测定的元素或离子	可沉淀的其他元素或离子
丁二酮肟（二甲基乙二肟）$[CH_3C(NOH)]_2$（乙醇）	含酒石酸的氨性溶液	Ni	（Co 和 Fe 量大时可能沉淀）
	稀 HCl 或 H_2SO_4 介质	Pd	
8-羟基喹啉（喔星）C_9H_6NOH（乙醇）	乙酸-乙酸钠缓冲溶液	Al、Cd、Co、Cu、Fe、In、Mo、Ni、Ti、U、Zn	Ag、Bi、Cr、Ga、Hg、La、Nb、Pb、Pd、Sb、Ta、Th、V、W、Zr、RE
	氨性溶液	Al、Be、Ca、Cd、Co、Cu、Fe、Mg、Mo、Ni、Ti	Bi、Ba、Cr、Ga、Hg、La、Nb、Pb、Pd、Sb、Ta、Th、V、W、Zr、RE
水杨醛肟 $C_7H_5(OH)NOH$（乙醇）	稀酸溶液	Bi、Cu、Pb、Pd	Ag、Cd、Co、Fe、Hg、Mg、Mn、Ni、V、Zn
α-安息香肟 $C_6H_5CHOHC(=NOH)C_6H_5$（乙醇）	氨性溶液	Cu	
	2 mol/L H_2SO_4 溶液	MoO_4^{2-}、WO_4^{2-}	
单宁酸（鞣酸）$C_{14}H_{10}O_9$（水）	含酒石酸或电解质的氨性溶液	Al、Be、Cr、Ga、Ge、Nb、Sb、Sn、Ta、Th、Ti、U、V、W、Zr	
苯胂酸 $C_6H_5AsO(OH)_2$（水）	酸性溶液	Bi、Nb、Sn、Ta、Th、Zr	Ce（Ⅳ）、Fe、Ti、U（Ⅳ）、W
对羟基苯胂酸（4-羟基苯基胂酸）$C_6H_4(OH)AsO(OH)_2$（水）	稀酸溶液	Sn、Ti、Zr	Ce、Th
辛可宁 $C_{19}H_{21}N_2OH$（6 mol/L HCl）	酸性溶液	W	Ir、Mo、Pt
N-苯甲酰-*N*-苯胺 $C_6H_5CON(OH)C_6H_5$（乙醇）	0.5～1.0 mol/L HCl	W	Mo、Sb、Sn、Zr
α-亚硝基-β-萘酚 $C_{10}H_6(NO)OH$（非常稀的碱性溶液）	酸性溶液	Co、Cu、Fe	Ag、Au、B、Cr、Mo、Pd、Ti、V、W、Zr
四苯基硼酸钠 $NaB(C_6H_5)_4$（水）	微酸性（乙酸或硝酸）溶液	K、Tl（Ⅰ）、Cs	Rb、NH_4^+、Ag、Hg（Ⅱ）
喹哪啶酸 C_9H_6NCOOH（水）	稀酸溶液	Cd、Cu、U、Zn	Ag、Co、Fe、Hg、Mo、Ni、Pb、Pd、Pt（Ⅱ）、W
联苯胺 $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$（0.1 mol/L HCl，乙醇）		PO_4^{3-}、SO_4^{2-}、W（Ⅵ）	Cd、$[Fe(CN)_6]^{4-}$、IO_3^-
硝酸试剂 $C_{20}H_{16}N_4$（5%乙酸）	稀 H_2SO_4 介质	ClO_4^-、NO_3^-、ReO_4^-、WO_4^{2-}	Br^-、ClO_3^-、I^-、NO_2^-、CNS^-
铜铁试剂 $C_6H_5N(NO)ONH_4$（水）	酸性介质	Al、Bi、Cu、Fe、Ga、Nb、Sn、Th、Ti、U、V、Zr	La、Mo、Pd、Sb、Ta、Tl、W、RE
铋试剂Ⅱ $C_6H_5N_2C_2S_3H$（水）	EDTA 和酒石酸存在的弱酸性或氨性溶液	Hg（Ⅱ）、Pb、Ag、Tl（Ⅰ）	

最常见的是：利用尿素加热水解的方法逐渐释放出氨，慢慢提高溶液的 pH 值。随温度升高，尿素水解的速度逐渐加快。所以，控制溶液的温度就可以控制水解速度，从而控制 pH 升高的速度。Fe^{3+} 的酸性溶液经过尿素水解后，会缓慢地析出结构紧密的水合氧化铁或铁的碱式盐沉淀。如果是 Ca^{2+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 的酸性溶液，由于酸效应增大了溶解度，并不析出 CaC_2O_4 沉淀。而加入尿素水解后，则会缓慢地析出颗粒粗大的 CaC_2O_4 沉淀。

又如：在含钙试液中加入 EDTA 和 $(NH_4)_2C_2O_4$，Ca 在碱性条件下生成 Ca-EDTA 络合物然后加入 H_2O_2，加热煮沸，逐渐氧化破坏 EDTA 络合物，释放出的 Ca^{2+} 遂缓慢生成较粗大的 CaC_2O_4 沉淀。

再如：向含 Ni 的试液中加入 HAc-NaAc 缓冲液，调节 pH5.2，加入 8-羟基喹啉盐的丙酮溶液，借助于丙酮的蒸发，缓慢析出 8-羟基喹啉镍沉淀。

均相沉淀法是重量分析的一种改进方法，但也有其费时

的缺点，而且，长时间的煮沸容易在容器壁上沉积一层致密的沉淀，不易取下。

均相沉淀法中某些典型的产生沉淀剂的方法列于表2.3-30。

表2.3-30 均相沉淀法中产生沉淀剂的方法

沉淀剂	试剂	反应
OH^-	尿素	$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3$
PO_4^{3-}	磷酸三甲酯	$(CH_3)_3PO_4 + 3H_2O = 3CH_3OH + H_3PO_4$
$C_2O_4^{2-}$	草酸二乙酯	$(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O = 2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$
SO_4^{2-}	硫酸二甲酯	$(CH_3)_2SO_4 + 2H_2O = 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H^+$
SO_4^{2-}	氨基磺酸	$NH_2SO_3H + H_2O = NH_4^+ + H^+ + SO_4^{2-}$
CO_3^{2-}	三氯乙酸	$Cl_3CCOOH + 2OH^- = CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$
S^{2-}	硫代乙酰胺	$CH_3CSNH_2 + H_2O = CH_3CONH_2 + H_2S$

2.5 重量分析中沉淀的热稳定性及换算因数

表2.3-31给出了某些沉淀的热稳定性及其换算因数。这些数据由热重量分析研究而得。重量分析中沉淀恒重的合适温度，还需根据实际情况予以选定。

表2.3-31 重量分析中沉淀的热稳定性及换算因数

元素	沉淀剂	称量形式	热稳定性范围/℃	重量测定的换算因数
Ag	HCl HBr	AgCl AgBr	70～600 70～940	Ag：0.752 6 Ag：0.574 5
Al	NH_3 8－羟基喹啉	Al_2O_3 $Al(C_9H_6NO)_3$	>475 >743 102～220	Al：0.529 2 Al：0.058 73 Al_2O_3：0.111 0
As	$Ca(NO_3)_2$	$Ca_2As_2O_7$	350～976	As：0.438 1 As_2O_3：0.578 5
Ba	H_2SO_4	$BaSO_4$	780～1 100	Ba：0.588 5 BaO：0.657 0
Bi	$(NH_4)_2HPO_4$	$BiPO_4$	379～961	Bi：0.687 6 Bi_2O_3：0.766 5
Br	$AgNO_3$	AgBr	70～946	Br：0.425 6
Ca	$H_2C_2O_4$ (或$(NH_4)_2C_2O_4$)	CaC_2O_4 CaO	226～389 838～1 025	Ca：0.312 9 CaO：0.437 8 Ca：0.714 7
Cd	8－羟基喹啉 喹哪啶酸	$Cd(C_9H_6NO)_2$ $Cd(C_{10}H_6O_2N)_2$	280～384 125～260	Cd：0.280 5 CdO：0.320 4 Cd：0.246 1
Ce	$H_2C_2O_4$	CeO_2	>360	Ce：0.814 1
Cl	$AgNO_3$	AgCl	70～600	Cl：0.247 4
Co	$(NH_4)_2HPO_4$ α－亚硝基－β－萘酚 8－羟基喹啉	$Co_2P_2O_7$ $Co(C_{10}H_6NO_2)_3$ $Co(C_9H_6NO)_2$	636～946 130～200 115～295	Co：0.403 9 Co_2O_3：0.568 4 Co：0.102 4 Co：0.169 7 Co_2O_3：0.238 8
Cr	$AgNO_3$ 8－羟基喹啉	Ag_2CrO_4 $Cr(C_9H_6NO)_3$	92～812 70～150	Cr：0.156 8 Cr_2O_3：0.229 1 Cr：0.107 4 Cr_2O_3：0.156 9
Cu	邻氨基苯甲酸 8－羟基喹啉 水杨醛肟	$Cu(NH_2C_6H_4CO_2)_2$ $Cu(C_9H_6NO)_2$ $Cu(C_7H_6ON)_2$	<225 66～296 <150	Cu：0.189 2 CuO：0.236 9 Cu：0.180 6 CuO：0.226 1 Cu：0.189 2 CuO：0.236 9
F	$CaCl_2$ $BaCl_2$	CaF_2 $BaSiF_6$	400～950 100～345	F：0.486 7 F：0.407 9



续表 2.3-31

元素	沉淀剂	称量形式	热稳定性范围/℃	重量测定的换算因数
Fe	NH_3 水 8－羟基喹啉	Fe_2O_3 Fe（$C_9H_6NO)_3$	470～940 ＜284	Fe：0.699 4 Fe：0.114 4 Fe_2O_3：0.165 3
Ga	5，7－二溴－8－羟基喹啉	Ga（$C_9H_4NOBr_2)_3$	100～224	Ga：0.071 47 Ga_2O_3：0.192 1
Ge	单宁	GeO_2	900～950	Ge：0.694 1
Hf	NH_3 水	HfO_2	350～660	Hf：0.848 0
I（I^-）	$AgNO_3$	AgI	60～900	I：0.540 5
In	NH_3 水 8－羟基喹啉	In_2O_3 In（$C_9H_6NO)_3$	345～880 100～285	In：0.827 1 In：0.209 8 In_2O_3：0.253 7
K	四苯基硼酸钠	KB（$C_6H_5)_4$	＜265	K：0.109 1 K_2O：0.131 4
La	$H_2C_2O_4$	La_2O_3	＞800	La：0.852 7
Mg	8－羟基喹啉 （NH_4）F	Mg（$C_9H_6NO)_2$ MgF_2	88～300 411	Mg：0.777 9 MgO：0.129 0 Mg：0.390 2 MgO：0.647 0
Mn	8－羟基喹啉 $K_2C_2O_4$	Mn（$C_9H_6N_O)_2$ MnC_2O_4 Mn_3O_4	117～250 100～214 670～943	Mn：0.160 0 Mn_3O_4：0.222 2 Mn：0.384 3 Mn_3O_4：0.533 5 Mn：0.720 3
Mo	8－羟基喹啉	MoO_2（$C_9H_6NO)_2$	40～270	Mo：0.230 5 MoO_3：0.345 8
Na	醋酸铀酰锌	$Na_2U_2O_7\cdot 2ZnU_2O_7$	360～674	Na：0.023 69 Na_2O：0.031 94
Nb	8－羟基喹啉 铜铁试剂	Nb_2O_5 Nb_2O_5	649～800 650～950	Nb：0.699 0 Nb：0.699 0
Ni	丁二肟 8－羟基喹啉	Ni（$C_4H_7O_2N_2)_2$ Ni（$C_9H_6NO)_2$	79～172 100～232	Ni：0.203 2 NiO：0.258 6 Ni：0.169 2 NiO：0.215 3
P	钼酸铵	$(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3$	160～415	P：0.016 51 P_2O_5：0.037 83
Pb	$(NH_4)_2HPO_4$	$Pb_2P_2O_7$	358～880	Pb：0.704 4 PbO：0.758 7
Pd	丁二肟 邻菲罗啉	Pd（$C_4H_7O_2N_2)_2$ $PdCl_2\cdot C_{12}H_8N_2$	45～171 50～389	Pd：0.316 1 Pd：0.297 6
S（S^{2-}） （SO_4^{2-}）	$AgNO_3$ $BaCl_2$ 联苯胺	Ag_2S $BaSO_4$ $C_{12}H_{12}N_2\cdot H_2SO_4$	69～615 780～1 100 72～130	S：0.129 4 S：0.137 4 SO_4：0.411 5 S：0.113 6 SO_4：0.340 3
Sb	H_2S	Sb_2S_3	176～275	Sb：0.716 8 Sb_2O_3：0.858 1
Si	HCl 安替比林＋钼酸	SiO_2 $SiO_2\cdot 12MoO_3$	358～946 399～787	Si：0.467 5 Si：0.015 71 SiO_2：0.033 62



续表 2.3-31

元素	沉淀剂	称量形式	热稳定性范围/℃	重量测定的换算因数
Sn	NH_3 水 铜铁试剂	SnO_2 SnO_2	>834 >747	Sn：0.787 7 Sn：0.787 7
Ta	铜铁试剂 酒石酸	Ta_2O_5 Ta_2O_5	>1 000 >894	Ta：0.819 0 Ta：0.819 0
Th	$H_2C_2O_4$ 8－羟基喹啉	ThO_2 Th（$C_9H_6NO)_4$·（C_9H_6NOH）	610～946 <80	Th：0.878 8 Th：0.248 3 ThO_2：0.276 8
Ti	NH_3 水 5，7－二氯－8－羟基喹啉	TiO_2 TiO（$C_9H_6NOCl_2)_2$	350～946 105～195	Ti：0.599 5 Ti：0.097 8 TiO_2：0.163 1
V	铜铁试剂 NH_3 水	V_2O_5 V_2O_5	581～946 488～951	V：0.560 2 V：0.560 2
W	8－羟基喹啉 铅离子	WO_3 $PbWO_4$	>674 >100	W：0.793 0 W：0.404 0 WO_3：0.509 5
Y	$H_2C_2O_4$	Y_2O_3	>735	Y：0.787 5
Zn	$(NH_4)_2HPO_4$ 邻氨基苯甲酸 8－羟基喹啉 喹哪啶酸	$Zn_2P_2O_7$ Zn（$NH_2C_6H_4CO_2)_2$ Zn（$C_9H_6NO)_2$ Zn（$C_{10}H_6O_2N)_2·H_2O$	610～946 <240 127～284 <150	Zn：0.429 1 ZnO：0.534 1 Zn：0.193 6 Zn：0.184 8 ZnO：0.230 1 Zn：0.152 8
Zr	NH_3 水 苯乙醇酸	ZrO_2 Zr（$C_8H_7O_3)_4$	400～1 000 60～188	Zr：0.740 3 Zr：0.131 1 ZrO_2：0.177 1

2.6　重量分析方法应用示例

表 2.3-32 列出了一些元素的重量分析方法概要，并给出测定的称量形式。

表 2.3-32　一些元素的重量分析方法

元素	沉淀剂	主要测定步骤	称量形式
Ag	巯萘剂	0.1 mol/L HNO_3 试液，加热至 80℃，以每 10 mg 金属加 10 ml 的量加入 1% 巯萘剂乙醇溶液，趁热用滤纸过滤，热水洗涤，灼烧至金属 Ag 或溶解于 HNO_3 溶液中，再加入 HCl 并于暗处静置，滤埚过滤，0.06% HNO_3 洗涤，120℃烘干	Ag 或 AgCl
Al	OH^-（尿素分解产生）	含有琥珀酸的微酸性试液（pH＝3.1～3.5），加热沸腾，加入尿素至 pH＝5～6，立即过滤，沉淀用 1% 的琥珀酸洗涤并于 1 200℃灼烧至 Al_2O_3。如果有 Cu 存在，用 H_2NOH 还原；如果有 Fe 存在，用 $(NH_4)_2HSO_3$ 还原并加入苯肼	Al_2O_3
Al	8－羟基喹啉	中性试液，加热至 50～60℃，加入 5% 的 8－羟基喹啉溶液（用 4 mol/L 的 HAc 配制），然后加入 NH_4Ac 并煮沸 1 min。滤埚过滤，冷水洗涤，120～140℃烘干；或滤纸过滤，1 100～1 200℃灼烧	Al（$C_9H_6ON)_3$ 或 Al_2O_3
Ba	H_2SO_4	试液加热至近沸，缓慢加入 H_2SO_4，并加入乙醇或丙酮以降低 $BaSO_4$ 的溶解度。紧密滤纸过滤，稀 H_2SO_4 溶液洗涤，700～800℃灼烧。也可将二甲基硫酸盐加至沸腾试液中生成均匀沉淀	$BaSO_4$
Br^-	$AgNO_3$	含稀 HNO_3 的试液，加热，加入 $AgNO_3$。滤埚过滤，用含有几滴 HNO_3 的水洗涤，120℃左右烘干。避光	AgBr



续表 2.3-32

元素	沉淀剂	主要测定步骤	称量形式
Ca	$(NH_4)_2C_2O_4$	微酸性试液，加热沸腾，加入 $(NH4)_2C_2O_4$，用 NH_3（或尿素）缓慢中和，以形成 CaC_2O_4 沉淀，过滤洗涤，于 500℃左右灼烧。也可加入二甲基草酸盐	$CaCO_3$
Cd	H_2SO_4	试液为含 3 mol/l H_2SO_4 的体系，加入硫代乙酰胺（或通入 H_2S）。滤纸过滤，微酸性的 H_2SO_4 溶液洗涤，500℃左右灼烧（通常需要再沉淀）	$CdSO_4$
	喹哪啶钠	弱酸性试液，加入 3%喹哪啶钠溶液，加 2 mol/L NaOH 调至 pH4～5，细孔径滤埚过滤，冷水洗涤，125℃干燥	Cd $(C_{10}H_6NO_2)_2$
Ce	$H_2C_2O_4$	试液中加入 $H_2C_2O_4$ 溶液，滤纸过滤，1% $H_2C_2O_4$ 洗涤，500～600℃灼烧	CeO_2
Cl^-	$AgNO_3$	含稀 HNO_3 的试液，加热，加入 $AgNO_3$。滤埚过滤，用 0.5%的 HNO_3 溶液洗涤，120℃左右烘干。避光	AgCl
Co	α－亚硝基－β－萘酚	微酸性试液，加热沸腾，加入 7% α－亚硝基－β－萘酚的醋酸溶液。滤埚过滤，依次用热的 33%醋酸溶液及热水洗涤，130℃烘干，或 750℃左右灼烧；也可采用均匀沉淀法，往沸腾的微酸性试液中加入 KNO_2 和 2－萘酚	Co $(C_{10}H_6NO_2)_3 \cdot 2H_2O$ 或 Co_3O_4
	KNO_2	含 Co≤175 mg 的 50 ml 试液，加入 HAc 溶液 5 ml 并加热至沸腾，加入 50% KNO_2（95℃）30 ml，静置 1 h，滤埚过滤，依次用 100 ml 2% KNO_2、5 份 10 ml 80%乙醇及 1 份丙酮洗涤，110℃干燥	$K_3Co(NO_2)_6$
Cr	Pb（Ⅱ）	于含 Cr（Ⅲ）的醋酸缓冲试液中，加入 Pb（Ⅱ）和 $KBrO_3$，加热沸腾至沉淀完全，滤出后，120℃烘干	$PbCrO_4$
Cu	水杨醛肟	pH＝2.6～3.1 的试液中，加入水杨醛肟。滤埚过滤，冷水洗涤，100℃左右烘干	Cu $(C_7H_6NO_2)_2$
Fe	OH^-（尿素分解产生）	试液中加入甲酸或苯甲酸，加热沸腾，加入尿素至 pH＝5。加入 H_2O_2 使所有生成的 Fe（Ⅱ）均被氧化。滤纸过滤，900℃灼烧沉淀	Fe_2O_3
I^-	$AgNO_3$	氨性试液中加入 $AgNO_3$，HNO_3 酸化。滤埚过滤；依次用 1%的 HNO_3 和水洗涤，130～140℃烘干	AgI
K	H_2PtCl_6	氯化物试液中加入 H_2PtCl_6，加热蒸发至稠浆状。冷却，加入 25 ml 80%乙醇。滤埚过滤，80%乙醇洗涤至滤液无色。250℃左右干燥	K_2PtCl_6
	四苯基硼酸钠	以 HNO_3 或 HAc 酸化试液至 pH＝2，维持温度 20℃，加入 3%四苯基硼酸钠水溶液。滤埚过滤，冷水洗涤，110～120℃干燥	KB $(C_6H_5)_4$
La（及 RE）	$H_2C_2O_4$	微酸性试液中，加入 $H_2C_2O_4$，使 La（或 RE）沉淀。放置后，滤纸过滤，用 1%的 $H_2C_2O_4$ 溶液洗涤，850～900℃灼烧	La_2O_3，RE_2O_3
Mg	$(NH_4)_2HPO_4$	试液中加入 $(NH_4)_2HPO_4$，使试液呈氨性，生成 $MgNH_4PO_4$ 沉淀。过滤，并用冷却的 10% NH_4NO_3 溶液洗涤，1 000～1 050℃灼烧	$Mg_2PE_2O_3$
Mn	$(NH_4)_2HPO_4$	试液中加入 $(NH_4)_2HPO_4$，使试液呈氨性，生成 $MnNH_4PO_4$ 沉淀。过滤，并用冷却的 10% NH_4NO_3 溶液洗涤，950～1 000℃灼烧	$Mn_2P_2O_4$
Mo	Pb $(Ac)_2$	调节试液成为 pH＝4 的醋酸缓冲溶液，加热沸腾，加入 Pb $(Ac)_2$，煮沸 15 min，静置。滤纸过滤，2%的热 NH_4Ac 溶液洗涤，550～600℃灼烧	$PbMoO_4$
	8－羟基喹啉	试液中加入 EDTA 溶液，用氨水（1＋1）中和至 pH＝4～5，加 HAc－NH_4Ac 缓冲溶液，煮沸，加入 8－羟基喹啉，煮沸，冷却后，滤埚过滤，130～140℃烘干	$MoO_2(C_9H_6ON)_2$

续表 2.3-32

元素	沉淀剂	主要测定步骤	称量形式
Ni	丁二酮肟	微酸性试液中加入酒石酸盐，于60～80℃加入1%的丁二酮肟乙醇溶液，并滴加氨水调节至pH=8～9，搅拌后静置。滤埚过滤，以冷水洗涤，110～120℃烘干	Ni（$C_4H_7O_2N_2$）$_2$
P（PO_4^{3-}）	$MgCl_2$～NH_4Cl	于中性或微酸性试液中，加入$MgCl_2$及NH_4Cl，使呈氨性，静置。滤纸过滤，以冷却的1.5%氨水洗涤，1 050℃左右灼烧	$Mg_2P_2O_4$
Pb	$(NH_4)_2MoO_4$	微酸性的HNO_3试液，加入NH_4Cl，加热沸腾，加入$(NH_4)_2MoO_4$。煮沸，加氨水中和后，再以HNO_3酸化，静置。滤纸过滤，2% NH_4NO_3洗涤，600℃左右灼烧	$PbMoO_4$
	Cr（Ⅲ）～$KBrO_3$	均相沉淀法：加入HAc－NH_4Ac缓冲溶液，加入Cr（Ⅲ）及$KBrO_3$，并加热至沸腾。过滤，洗涤，120℃烘干	$PbCrO_4$
S（SO_4^{2-}）	$BaCl_2$	试液酸化，加入H_2O_2以及乙醇或丙酮（以降低$BaSO_4$的溶解度）。加热至近沸，缓慢加入$BaCl_2$溶液，静置。紧密滤纸过滤，冷水或NH_4NO_3溶液洗涤，800℃灼烧	$BaSO_4$
SCN^-	$AgNO_3$	稀HNO_3试液，加入$AgNO_3$，滤埚过滤；依次用水和乙醇洗涤，130℃烘干	AgSCN
Si	HCl～动物胶凝聚	含HCl、HNO_3的试液，蒸发至近干，再加HCl蒸至近干。加HCl和热水，动物胶溶液，煮沸。滤纸过滤，用热的稀HCl和热水洗涤，1 000℃灼烧至恒重。沿坩埚加几滴水，再加H_2SO_4和HF，加热蒸发至冒尽硫酸白烟，如前灼烧至恒重。两者之差为SiO_2的量	SiO_2
Th	$H_2C_2O_4$	含0.5 mol/L HCl的试液，加热沸腾，加入$H_2C_2O_4$或二甲基草酸盐，使Th沉淀。滤纸过滤，用2.5%的$H_2C_2O_4$溶液（用0.5 mol/L HCl配制）洗涤，约700～800℃灼烧成ThO_2	ThO_2
	苯胂酸	微酸性试液，加入1%的苯胂酸水溶液，煮沸，加入HAc－NH_4Ac溶液。生成的沉淀溶解于HCl（1+1）中，然后再次沉淀。趁热过滤并以水洗涤，700～800℃灼烧	ThO_2
Ti	氨水	酸性试液中加入NH_4Cl，用氨水调节至pH=2～3，煮沸，再加氨水，放置。滤纸过滤，用NH_3－NH_4NO_3混合液洗涤，950℃灼烧	TiO_2
V	铜铁试剂	试液中加入H_2SO_4达1 mol/L左右，冷却，加入铜铁试剂的6%水溶液。滤纸过滤，用含有少量铜铁试剂的洗涤液（用1% H_2SO_4配制）洗涤，700～800℃灼烧沉淀	V_2O_5
W	盐酸辛可宁	将酸性试液蒸发浓缩到较小体积，加入15 ml HNO_3并煮沸，稀释至100 ml，加热沸腾，加入10%的盐酸辛可宁5 ml，加入纸浆并过滤。以经酸化的2.5%盐酸辛可宁溶液洗涤。750℃灼烧	WO_3
Zn	$(NH_4)_2HPO_4$	加热微酸性试液，加入10～15倍过量的$(NH_4)_2HPO_4$。滤埚过滤，依次用1%的$(NH_4)_2HPO_4$和50%的乙醇洗涤，900～1 000℃灼烧	$Zn_2P_2O_7$
	喹哪啶钠	弱酸性试液，加入H_2SO_3及硫脲，以络合Ag、Cu（Ⅰ）、Hg（Ⅰ），调节pH=3～4，加入过量25%的3%喹哪啶钠溶液。滤埚过滤，冷水洗涤，120～125℃干燥	Zn（$C_{10}H_6NO_2$）$_2$·H_2O
Zr	铜铁试剂	含有10% H_2SO_4或HCl的试液，加入铜铁试剂的6%水溶液。加入纸浆并过滤，用冷却的3.5%HC洗涤，1 100～1 200℃灼烧	ZrO_2

编写：马　林（复旦大学）



第4章　电化学分析法

电化学分析法是应用电化学原理和实验技术建立起来的一类分析方法的总称，又称为电分析化学法。

用电分析化学法测量试样时，通常将试样溶液和两支电极构成电化学电池，利用试样溶液的电化学性质，即其化学组成和浓度伴随电学参数变化的性质，通过测量电池两个电极间的电位差（或电动势）、电流、阻抗（或电导）和电量等电学参数，或是这些参数的变化，确定试样的化学组成或浓度。

1　电解分析法

电解分析法是被测物质通过电解沉积于适当的电极上，通过称量电极增加的重量，求出试样中金属含量的分析方法，也称为电重量法。

1.1　电解的一些概念

1.1.1　电解

电解是借助于外电源的作用，使电化学反应向着非自发方向进行的电化学过程。典型的电解过程是在电解池中有一对面积较大的电极如铂，外加直流电压，改变电极电位，使电解质溶液在电极上发生氧化还原反应。图 2.4-1 示出了典型的电解装置。

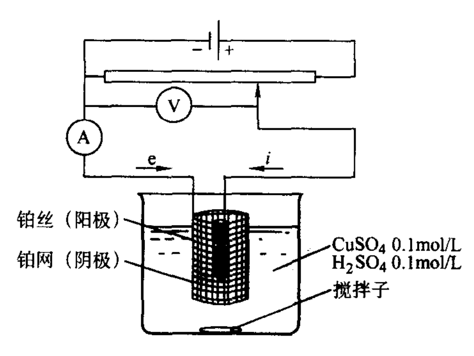


图 2.4-1　典型电解装置

在图 2.4-1 所示的电解体系中，当电极间加一个很小的直流电压，最初几乎没有电流流过电解池（只有微小的残余电流流过），当逐渐增大外加电压，到达某一个数值时，便有电极反应发生，少量的 Cu 和 O_2 分别在阴极和阳极上析出，并开始有电流流过，发生了电解。此时，原先的铂电极已构成了 Cu 电极和 O_2 电极，组成了自发电池。该电池产生的电动势将阻止电解过程的进行。该电动势称为反电动势。只有当外加电压达到足以克服反电动势时，电解才能继续进行，电流才能显著上升，并按欧姆定律线性地增大。使某一电解质溶液连续不断地发生电解所必须的最小外加电压，称为该电解质的分解电压。外加电压继续增大，电流达到一极限值，称为极限电流。

为了使某种离子在电极上发生氧化或还原反应，需要在阳极或阴极上施加最小的电位称为析出电位。

1.1.2　电解方程式及超电位

图 2.4-1 示例中，理论上分解电压的值可以由铜-氧原电池电动势求得。实际所需要的分解电压要比理论分解电压大。超出部分主要是由于电解极化作用引起的。极化将使阴极电位更负，阳极电位更正。其超出部分电位的差值称为过电位 η，也称超电位或超电势。

外加电压 U 应包括实际分解电压 U_d 和电解池两极间的电位降 iR。有电解方程式

$$U = U_d + iR = (\varphi_a - \varphi_c) + (\eta_a + \eta_c) + iR \tag{2.4-1}$$

式中，φ_a、φ_c 分别为阳极、阴极的电极电位；η_a、η_c 分别为阳极、阴极的超电位。

超电位实际上是电解过程中电极上流过电流，电极电位偏离可逆平衡电位的差值。

电极反应的超电位数据对预测辅助电极的行为，估计必须施加于电解池的电位等方面具有参考作用。表 2.4-1 示出了常见电极反应在不同电极上的超电位。

对一个电极反应会有多种影响超电位的因素同时存在。主要有①电极材料及其表面状态，②电流密度，③温度，④析出物形态，⑤电解质组成。

表 2.4-1　常见电极反应在不同阴极上的超电位（25℃）

电极	电流密度/$A\cdot cm^{-2}$					
	0.001	0.01	0.1	0.5	1.0	5.0
	超电位/V					
从 1 mol/L H_2SO_4 中析出 H_2						
Ag	0.097	0.13	0.3		0.48	0.69
Al	0.3	0.83	1.00		1.29	
Au	0.017		0.1		0.24	0.33
Bi	0.39	0.4			0.78	0.98
Cd		1.13	1.22		1.25	
Co		0.2				
Cr		0.4				
Cu			0.35		0.48	0.55
Fe		0.56	0.82		1.29	
石墨	0.002		0.32		0.60	0.73
Hg	0.8	0.93	1.03		1.07	
Ir	0.002 6	0.2				
Ni	0.14	0.3			0.56	0.71
Pb	0.40	0.4			0.52	1.06
Pd	0	0.04				
Pt（光滑）	0.000 0	0.16	0.29		0.68	
Pt（镀铂）	0.000 0	0.030	0.041		0.048	0.051
Sb		0.4				
Sn		0.5	1.2			
Ta		0.39	0.4			
Zn	0.48	0.75	1.06		1.23	
从 1 mol/L KOH 中析出 O_2						
Ag	0.58	0.73	0.98		1.13	

续表 2.4-1

电极	电流密度/A·cm^2					
	0.001	0.01	0.1	0.5	1.0	5.0
	超电位/V					
从 1 mol/L KOH 中析出 O_2						
Au	0.67	0.96	1.24		1.63	
Cu	0.42	0.58	0.66		0.79	
石墨	0.53	0.90	1.09		1.24	
Ni	0.35	0.52	0.73		0.85	
Pt（光滑）	0.72	0.85	1.28		1.49	
Pt（镀铂）	0.40	0.52	0.64		0.77	
从饱和 NaCl 中析出 Cl_2						
石墨			0.25	0.42	0.53	
镀铂	0.006		0.026	0.05		
光滑铂	0.008	0.03	0.054	0.161	0.236	
从饱和 NaBr 中析出 Br_2						
石墨		0.002	0.027	0.16	0.33	
镀铂		0.002	0.012	0.069	0.21	
光滑铂		0.002	0.006①	0.26	0.38②	
从饱和 NaI 中析出 I_2						
石墨	0.002	0.014	0.097			
镀铂		0.006	0.032		0.196	
光滑铂		0.003	0.03	0.12	0.22	

① 0.23 A/cm^2；
② 0.72 A/cm^2。

1.2 电解分析方法

电解时，金属电极的电极电位与电极表面溶液化学组成间的关系，可由能斯特方程式表达，见式（2.4-9）。在进行电解分析时，只能控制一个因素恒定，而另一因素会随着时间发生变化。因此，有控制电位的电解过程和控制电流的电解过程。

1.2.1 控制电流电解分析法

控制电流电解分析法也称为恒电流电解法，是电重量分析的经典方法。它的装置如图 2.4-1 所示。在电解过程中调节外加电压，使电解电流大体保持不变，阴极电位则不加控制。在电解过程中，被测定金属离子浓度不断下降，阴极电位愈来愈负，直至发生另外一种反应维持电流不变，如析出氢气或者析出其他第二种金属。此法一般适用于溶液中只含一种能在电极上沉积的金属离子的情况，或使电位表上在氢以上的金属与氢以下的金属的分离测定。

当溶液中含有两种比氢先还原的金属离子时，为了使两种金属分离完全，必须引入一种无害的反应以限制阴极电位，使阴极电位不超过要保留在溶液中的金属离子的析出电位，达到分离两种金属离子的目的。

为此，在电解时需加入阴极去极剂。类似的情况也可用于阳极，加入阳极去极剂，它比干扰物质先在阳极上氧化，可以维持阳极电位不变。

控制电流电解分析方法装置简单，准确度可达 0.2%。可测定常见元素见表 2.4-2。但对于还原电位相差不大两种金属，不能用本法分离。

1.2.2 控制电位电解分析法

当试样溶液中含有两种以上的金属离子时，用控制电流电解分析方法测定其中一种金属，其他金属离子也会在电极上沉积，形成干扰。如果一种金属离子与其他金属离子间的还原电位差足够大，就可以把工作电极的电位控制在某一个数值或某一个小范围内，只使被测定金属析出，而其他金属离子留在溶液中，达到分离出该金属的目的，通过称量电沉积物，求得该试样中被测金属物质的含量，这种方法称为控制电位电解分析法。

要实现对电极电位的控制，需要在电解池中引入参比电极，如甘汞电极，其装置原理图见图 2.4-2。可以通过机械式的自动阴极电位电解装置或电子控制的电位电解仪，使阴极电位控制在设定的数值。随着电解进行，外加电压不断降低，电解电流也随着降低。当电流接近零时表明电解已经完全。

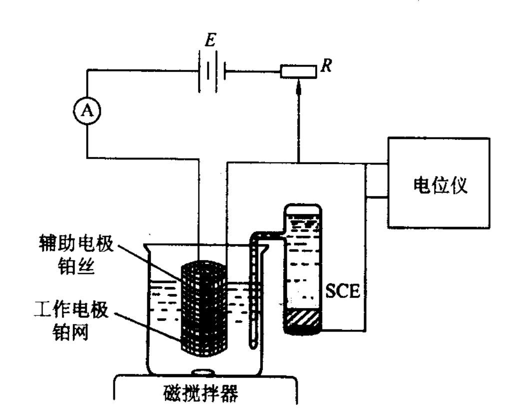


图 2.4-2 控制阴极电位电解装置

选择控制阴极电位值很重要，一般可先设定被测离子认可的全部析出时的浓度，按能斯特方程式估算。但实际分析中要求电解在较短时间内完成，电解电流尽可能大，又由于超电势存在，电解池 iR 降和溶液电导的变化，所以很难从理论上计算出一定的阴极电位下所需要的外加电压数值。实际工作中是通过在相同实验条件下，分别求出两种金属离子的电解电流与其阴极电位的关系曲线，由实际分解电位来决定。

要使阴极电位保持在一定的数值，所需的外加电压决定于阳极电位、溶液电阻、过电位等因素。

随着电解进行，外加电压不断降低，电解电流也随着降低。当电流接近零时表明电解已经完全。电解电流衰减速率与电极面积、被测离子的扩散系数、电解溶液体积、扩散层厚度等各项因素有关。

控制阴极电位电解法具有选择性高，电解时间短的优点。它可用于某些金属共存时的分离，也可用于高纯物质测定时的分离。



表 2.4-2 电解分析法测定某些元素

溶液制备	电解条件			共沉积或干扰元素	分离基体
	阴极	阳极	电流、时间、温度		
Ag					
将 $AgNO_3$ 样品溶于含有 2 mL HNO_3 的 100 mL 水中。如果大于 0.1 g Ag，加入 $Hg(NO_3)_2$（相当于 0.1 质量的 Ag）	Pt	Pt	2 A，20 min，95℃；Ag 与已知量的 Hg 共沉积	Cu，Hg（As，Au，Bi，Cd，Pb，Pt，Sb，Se，Sn，Te）	Zn
Ag-Cu 合金中的 0.1～0.5 g 的 Ag，将样品溶于 20 mL（1+1）HNO_3 中，稀释至 190 mL，加 6 g $NaNO_2$	Pt	Pt	2 A/dm^2，1 h	As，Hg，Se，Te	Bi，Cd，Co，Cr，0.5 g Cu，Fe，Mn，Ni，Pb，Zn
以 $AgNO_3$ 形式存在的 0.5 g 的 Ag，溶于 200 mL 水中，加 1 mol/L KOH，使 Ag 完全沉淀，加入 10% KCN，使沉淀重新溶解	Pt	Pt	2 A，20 min	Au，Bi，Cd，Co.Cu，Hg，Ni，Zn	Fe
Ag 焊剂中 0.06～0.6 g 的 Ag，将样品溶于 6 mL（1+1）HNO_3，煮沸，冷却，稀释至 150 mL，加入 8 mL NH_3	Pt −0.24 V	Pt	C.p.，25 min；溶液通 O_2，保持 Cu 氧化，防止 Ag 胶体化，用 $NaNO_3$ 盐桥	Hg	Cd，Cu，Zn
HAc−Ac^- 缓冲溶液	Pt，+0.1 V	Pt	C.p.		Cu 及碱金属
高纯锌中的 Ag，浓度为 0.01 至几个 10^{-6}。5.0 g 锌，加 44 mL 6.5 mol/L HNO_3，加热溶解，冷却，稀释至 50 mL，取出 1～5 mL 放入电解池加水、6.5 mol/L HNO_3 至最后成为 8 mL 1 mol/L HNO_3	玻璃态碳电极	玻璃态碳电极	2.0 A，20 h		高纯锌基体中
As					
以 As_2O_3 形式存在的 25 mg As，溶于 10 mL 1 mol/L NaOH，稀释至 200 mL，加入 20 mL HCl，8 g $NH_2OH \cdot HCl$ 及以 $CuSO_4$ 标准溶液的形式加入 0.5 g Cu	Pt	Pt	2 A/dm^2，1.5 h，As 与已知 Cu 共沉积为 Cu_3As_2	Cu，Ag，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Se，Sn，Te	As（V）
以 As_2O_3 形式存在的 50 mg As，溶于 15 mLHCl，稀释至 150 mL，加入 1 g $N_2H_4 \cdot HCl$ 及以 $CuSO_4$ 标准溶液的形式加入 0.25 g Cu	Pt，−0.40 V	Pt	C.p.，20 min，50℃，As 与已知 Cu 共沉积为 Cu_3As_2	Cu，Ag，Be，Hg，Sb	As（V），Cd，Sn，Zn
Au					
将 0.1 g Au 溶于王水，加入少量 HCl 蒸干 2 次；稀释至100 mL，加入 5 mL HCl 及 1 g $NH_2OH \cdot HCl$	Pt	Pt	2～3 A，20 min	Bi，Cd，Cu，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn，NO_3^-	
将 30～60 mg Au 溶于5 mL HCl 和5 mL HNO_3 混合液中，加热，加入20 mL水，煮沸，冷却，稀释至100 mL，用 15 mL 过量 4 mol/L NaOH 中和	Pt	Pt	2～3 A，45 min	重金属，CN^-，Fe，Ga，In，Zn	
将 0.1 g Au 溶于王水，加入少量 HCl 蒸干 2 次，稀释至100 mL，加入 1～2 g KCN	Pt	Pt	3～0.5 A，30 min 30～50℃	Cu，Pd，Pt，Ag，Bi，Cd，Co，Hg，Ni，Zn	Fe
Au−Ni、Au−Ag、Cd、Cu、Zn 合金中的 50 mg Au。将样品溶于王水中，加入少量 HCl 蒸干 2 次，稀释至 120 mL，过滤掉 AgCl，加入 2 mL HCl 及 2 g NH_4Ac	Pt	Pt	电压 0.7 V（起始 0.1 A），100 min，60℃；通入 N_2 或 CO_2 除去产生的 Cl_2	硝酸盐	Ag，Cd，0.06gCu，Pd，0.06gPt，Zn
Bi					
将 0.1 g Bi 溶于5 mL HNO_3，加入 10 mL$HClO_4$，蒸干，稀释至 200 mL，加入 5 mL 饱和 $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ 标准溶液	Pt	Pt	1 A，1 h	Ag，As，Cd，Cu，Hg，Pb，Sb，Sn	



续表 2.4-2

溶液制备	电解条件			共沉积或干扰元素	分离基体
	阴极	阳极	电流、时间、温度		
Bi					
将0.3 g Bi溶于15 mL（1+1）HNO_3中，加15 mL，煮沸5 min，冷却，加10 mL 3% H_2O_2，煮沸10 min，稀释至200 mL，加7 mL 6 mol/L HCl	Pt	Pt	2 A/dm^2，经过10 min，然后1 A/dm^2，经过50 min	Ag，Cu，Pb，Sb，氯的氧化物（As，Cd，Hg，Sn）	
将0.25 g Bi溶于3 mL HNO_3，或5 mL HCl，稀释至100 mL，加入3 g NaOH，2 g酒石酸氢钠，1 g $NH_2OH \cdot HCl$（如果有Cu存在，再加入3 g KCN）	Pt −0.75 V，再−0.9 V	Pt	C.p，75℃	Ag，Cu，Pb	0.25 gCu，Sb
将0.1～0.4 g Bi溶于10 mL（1+2）HNO_3中，（或5 mL HCl，如果存在Sb或Sn，再加入少量HNO_3），稀释至200 mL，加入1 g尿素，12 g酒石酸钠，2 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$，1 g琥珀酸，调节pH至5.9	Pt，−0.40 V	Pt	C.p.	Ag，Cu，Hg，（在−0.30 V可与Hg分开）	1 gAl，Cd，0.04 gFe，Mg，Mn，0.1 gPb，Sb，0.2 gSn，Zn
Bi-Pb、Sn合金中的0.1～0.3 g Bi。将0.4 g样品溶于1～2 mL HNO_3中，加入10 mL HCl，煮沸，再加入5 mL HCl，稀释至100 mL，加入5 g草酸及0.5 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$	Pt −0.15 V，上升至−0.30 V	Pt	C.p.，85℃		Pb，Sn和碱金属
Br					
以NaBr形式存在的30～300 mg Br，体积100 mL，含2.7 g NaAc，用HAc调节pH值至4.7	Pt	Ag −0.22 V	C.p.，AgBr沉积在阳极上	Cl，I	
Cd					
将0.25 g Cd溶于10 mL 2.5 mol/L H_2SO_4或5 mL $HClO_4$中，稀释至200 mL，加入10 mL 0.1%明胶	Cu/Pt	Pt	3 A，40 min	Cu，Ag，Au，Bi，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn	5 g $NiSO_4$，0.5 g$ZnSO_4$
用2 mL H_2SO_4使试样（0.1 gCd）热至冒烟，稀释至150 mL，加入4 mol/L NaOH至pH为9（用酚酞试纸），然后加2 mol/L KCN至沉淀刚刚重新溶解	Cu/Pt	Pt	0.5～0.7 A，经过5～6 h，然后1～1.2 A经过1 h，不加搅拌	Ag，As，Au，Bi，Cu，Hg，Pt金属，Sb，Sn，Zn（Co，Ni）	Fe
以$CdSO_4$形式的0.1 g Cd，溶解于含有2 mL H_2SO_4的150 mL水中，加入5 g NaOH，然后加HAc至刚刚重新溶解沉淀	Cu/Pt −1.00 V	Pt	C.p.，65℃	Cu	
金属合金中0.1～0.4 g Cd，将样品溶于3 mL水及5 mL $HClO_4$中，加入5 mL HNO_3，蒸干，再加入75 mL水，5 g酒石酸钠，1.5 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$，20 mL 0.1%明胶．用NH_3调节pH至4.5～5.0，稀释至175 mL，加入10 mg Cu标准溶液	Pt，−0.4 V，40 min，再至−1.00～−1.15 V	Pt	C.p.	Ag，Bi，Cu，Pb（在−0.60 V可与Cd分开）	Zn可在−1.45 V沉积
HAc-NaAc缓冲溶液，pH4	Pt −0.80 V	Pt	C.p.		Zn
Cl					
30～150 mg Cl，体积100 mL，溶液中含2.7 g NaAc，用HAc调节pH值至4.7	Pt	Ag，−0.25 V	C.p.，AgCl沉积在阳极上	Br，I	
Co					
以$CoSO_4$形态的0.05 g Co，溶于含15 mLNH_3的100 mL水中，加入3 g NH_4Cl及0.1 g $NH_2OH \cdot HCl$	Pt	Pt	2～5 A/dm_2，45 min；将近完毕时有痕量S沉积出	Cu，Ni，Zn，Pd，Tl	



续表 2.4-2

溶液制备	电解条件			共沉积或干扰元素	分离基体
	阴极	阳极	电流、时间、温度		
Cu					
溶解样品（0.005～5 g Cu）于 5 mL H_2SO_4 + 3 mL 新鲜煮沸过的 HNO_3 中，稀释至 200 mL	Pt	Pt	2 A，1 h 或 0.5 A，12 h，不加搅拌	Ag，As，Au，Bi，Hg，Mo，Pt，金属，Sb，Se^{4+}，Sn，Te^{4+}，Cl^-，N 的氧化物	Pb，Zn
黄铜、青铜及 Cu-Sn 合金中的 Cu。将 1 g 样品不加热溶于 20 mL（1+1）HNO_3，加入 10 mL H_3PO_4，煮沸 2 min，稀释至 200 mL，加入 2 滴 0.1 mol/L 的 HCl	Pt	Pt	2 A，1.5 h	Ag，，Bi	Sb，Sn，Zn
Cu-Sb 合金中的 Cu，将样品溶解于 5 mLHF + 5 mL HNO_3 中，稀释至100 ml，加入浓的 $K_2Cr_2O_7$ 溶液，到黄色明显可见	Pt	Pt	1 A	Bi	Sb
将 0.3 g Cu 溶于 12 mL HNO_3，煮沸，稀释至 150 mL，加入 10 mL NH_3 及 2 g $N_2H_4 \cdot H_2O$	Pt −0.73 V	Pt	C.p.，通入 N_2 以除去 O_2	Ag，Hg（有 O_2 存在时在 −0.24 V 均可与 Cu 分开）	Cd，Zn
将 0.1～0.4 g Cu 溶于 10 mL（1+1）HNO_3（如果存在 Sb 或 Sn，溶于 5 mL HCl，再加入少量 HNO_3），稀释至 200 mL，加入 1 g 尿素，12 g 酒石酸钠，2 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$ 及 1 g 琥珀酸，调节 pH 至 5.9	Pt −0.30 V	Pt	C.p.	Ag，Hg	0.1 g Al，0.4 g Bi，Cd，0.04 g Fe，Mg，Mn，0.1 g Pb，0.2 g Sn，Zn
青铜、黄铜及白色金属中的 Cu，溶于 5 mL HNO_3，加入 5 mL HCl 及 10 mL H_3PO_4，蒸发以除去 HCl 和 HNO_3，稀释至 120 mL	Pt −0.35 V	Pt	C.p.	Ag，Bi	Cd，Cr，Fe，Mn，Ni，Pb，Sb，Sn，Zn
Fe 中的 3～30 mg Cu，将样品溶于 1.5 mL H_2SO_4，稀释至 150 mL，加入 0.2 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$	Pt −0.40 V	Pt	将电池分开以防止 $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ 循环。阳极电解液：100 mL 溶液中含 10 g Na_2SO_4 及 1 mL H_2SO_4		10 g Fe
Fe					
以 Fe $(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 形式的 0.05 g Fe，溶解在含有 1 mL H_2SO_4 的 100 mL 水中，加 5 g $(NH_4)_2C_2O_4$	Pt	Pt	6 A，30 min，在 pH4～9 定量沉积	Co，Cu，Mn，Ni	
以 $FeCl_3$ 或 $Fe_2(SO_2)_3$ 形式的 0.1～0.2 g 的 Fe，溶解在 5～8 mL HCl + 8 mL H_3PO_4 中，加 75 mL H_2O，用 NH_3 中和后再多加 15 mL，稀释至 190 mL	Pt	Pt	2 A/dm^2，45 min	As，Co，Cu，Mo，Ni，Sb，W，Zn	0.15 g Al
Ga					
以 $Ga_2(SO_4)_3$ 形态的 0.02～0.2 g Ga，溶解于 100 mL H_2O 中，加 10 mL 5 mol/L NaOH + 3～5 g $(NH_4)_2SO_4$ + 0.02～0.04 gCu（以标准 Cu SO_4 溶液加入）	Pt	Pt	4～5 A，70℃，Ga 与已知 Cu 共沉积	Cu，In，Ni，Tl，Zn	
Hg					
0.3 g Hg 溶于 10 mL HNO_3 或 H_2SO_4，加入 90 mL 水	Au	Pt	1 A，45 min	Ag，Au，Bi，Cd，Cu，Pb，Pt，Sb，Sn	
0.5 g Hg 溶于 10 mL HNO_3，稀释至 65 mL，加 20 mL NH_3	Ag/Pt 0 V	Pt	C.p.，6 min，95℃	Ag	



续表 2.4-2

溶液制备	电解条件			共沉积或干扰元素	分离基体
	阴极	阳极	电流、时间、温度		
In					
以 $In_2(SO_4)_3$ 形式的 0.02 g In，溶于 100 mL H_2O 中，加 0.02～0.04 g Cu（以标准 $CuSO_4$ 溶液加入）用 NaOH 或 NH_3 使之成为碱性，然后加入 HCOOH 至蓝色消失，沉淀重新溶解	Pt	Pt	4～5 A，与已知量 Cu 共沉积	Co，Cu，Fe，Ni，Pd，Tl，Zn	
Mn					
以 $MnSO_4$ 形态的 0.2 g Mn，溶于含有 5 mL 77%HCOOH 的水中	Pt	Pt 盘	1 A/dm^2，5 h，不搅拌，水合 Mn 氧化物沉积于阳极上	Pb，Tl	
Ni					
用 8 mL H_2SO_4 将样品 0.1～0.3 g Ni 加热至冒烟、冷却、稀释，用 NH_3 中和，冷却后多加 35 mL，稀释至 200 mL（如有 Co 存在加 2 g $NaHSO_3$，以保证它的定量共沉积）	Cu/Pt	Pt	0.2～0.3 A/dm^2，12 h，不搅拌（0.1～1 mg Ni 留在电解液中）	Ag，As，Co，Cu，Mo，Zn，NO_3^-	
以 $NiSO_4$ 形式的 0.1 g Ni，溶于含有 45 mL NH_3 + 0.5 g $N_2H_4\cdot 2HCl$ + 2 mL $N_2H_4\cdot H_2O$ 的 100 mL 溶液中	Cu/Pt	Pt	0.5 A，3 h	Co，Cu，Fe，In，Pd，Tl，Zn	
以 $NiSO_4$ 形式的 0.15 g Ni，溶于 100 mL H_2O 中，加入 5 g Na_2SO_4 + 30 mL NH_3 + 3 g Na_2SO_3，稀释至 300 mL	Cu/Pt -0.95 V	Pt	C.p.，80～90℃	Cu，Co，Fe，In，Pd，Tl	0.15 g Zn
酒石酸铵加 Na_2SO_4	Pt，-1.10 V	Pt	C.p.		Al，Fe，Zn
Pb					
0.01～0.4 g Pb，将样品溶于 5 mL HCl + 5 mL HNO_3，用 10 mL H_3PO_4 加热冒烟，稀释至 120 mL，加 5 mL 0.1%动物胶溶液	Cu/Pt	Pt	0.4 A/dm^2（直流产生时无 H_2 放出	Bi，Cu，Sb（在 -0.35 V时 Bi，Cu 能从 Pb 分离出来	0.2 g Sn
冶金材料中 0.1～0.3 g Pb，溶于 3 mL 水，加入 5 mL HNO_3，5 mL $HClO_4$，蒸发至近干，加入 75 mL 水，5 g 酒石酸钠，1.5 g $N_2H_4\cdot 2HCl$ 及 20 mL 0.1%明胶．用 NH_3 调节 pH 至 4.5～5.0，稀释至 175 mL，加 5～10 mg Cu（以标准 $CuSO_4$ 溶液加入），并在 -0.40 V 沉积 Cu 经过 15 min	Pt，-0.60 V	Pt	C.p.	Ag，Bi，Cu，Hg	Al，Cd，Mg，Ni，Sn，Zn
以 $Pb(NO_3)_2$ 形式存在的 60 mg Pb，溶于含 5～9 mL HNO_3 的 100 mL 溶液中	Pt，	Pt	2.4 A，1.5 h，70～80℃ PbO_2 沉积于阳极上	>25 mg Fe，Mn，Tl	< 25 mg Fe，0.75 g Zn
以 $Pb(NO_3)_2$ 形式存在的 8～60 mg Pb，于含 5～10 mL HNO_3，加入 0.08 g Cu（以 $CuSO_4$ 溶液形式）（阴极去极化剂）的 100 mL 溶液中	Pt，	Pt	2 A/dm^2，1 h，12～15℃ PbO_2 沉积于阳极上	Cl^-，Tl	60 mg Mn，0.08 g Cu
Pb - Sn 合金，将样品溶于 30 mL HNO_3，加入 5 mL HF，稀释至 125 mL，加入 $K_2Cr_2O_7$ 溶液直到黄色产生	Pt	Pt	2 A，20 min，PbO_2 沉积于阳极上	Sn	Cu，Sb
Pd					
$PdCl_2$ 形式存在的 0.06 g Pd，溶于 100 mL溶液含 2 mL HCl，加入 2 g NH_4Ac	Pt	Pt	1.25 V（起始 0.2 A），3 h，60℃		



续表 2.4-2

溶液制备	电解条件			共沉积或干扰元素	分离基体
	阴极	阳极	电流、时间、温度		
Pt					
以 K_2PtCl_6 形式存在的 0.05 g Pt，溶于含 2 mL HCl + 2 g NaAc 的 100 mL 溶液中	Cu/Pt	Pt	1.1～1.4 V（起始 0.09 A），2 h，60℃		
以 K_2PtCl_6 形式存在的 0.1 g Pt，溶于含 2 mL（1 + 5）H_2SO_4 的 100 mL 溶液中			0.01～0.03 A/dm^2，5 h，70℃，不搅拌		
Rh					
以 Na_2RhCl_6 形式存在的 0.06 g Rh，加入 2.5 mL（1 + 10）H_2SO_4，用沸水稀释至 100 mL	Ag/Pt 盘	Pt	8 A，15 min	Ag，Au，Bi，Cd，Cu，Hg，Pb，Pt	Zn
以盐酸盐形式存在的 15～30 mg Rh，用 2 mL HNO_3 蒸发样品近干 1 次，用 HCl 2 次，加入 15 mL 水，5 mL（1 + 10）HCl，通入 5 min Cl_2，加热至 50℃5 min，冷却，加入 18.7 g NH_4Cl，稀释至 50 mL，热至 95℃，快速冷却至 25℃，再通入 Cl_2 5 min. 加入 1 g $NH_2OH·HCl$ + 1 g $(NH_4)_2SO_4$，稀释至 100 mL	Pt，－0.25 V →－0.40 V	Pt	C.p.，Rh 沉积会被 O 沾污		60 mg Ir（以氯化物计）
Sb					
溶解 0.1～0.4 g Sb 于 15 mL H_2SO_4，稀释至 125 mL，加 10 mL HCl + 10 mL 3% H_2O_2，煮沸 10 min，稀释至 190 mL，加 5 g $NH_2OH·HCl$	Pt	Pt	2 A/dm^2，经过 15 min，然后 1 A/dm^2，经过 45 min	Ag，As，Bi，Cd，Cu，Pb，Sn，Au，Hg，Tl	Zn
以 Sb_2O_3 形式的 0.4 g Sb，溶于 20 mL HCl，稀释至 200 mL，加 2 g $NH_2OH·HCl$	Cu/Pt，－0.40 V	Pt	C.p.，50℃	Bi，Cu	0.5 g Sn
（1 + 1）H_2SO_4 加 $N_2H_4·H_2SO_4$	Pt，－0.07 再 0.22 V	Pt			S
Se					
溶解 0.5 g Cu（已知的）于 15 mL（1 + 1）HNO_3 中，加入 0.05～0.2 g Se，煮沸，冷却，稀释至 190 mL，加 1 滴 0.1 mol/L HCl	Pt	Pt	2 A/dm^2，1.5 h，CuSe 与 Cu 从 Se（Ⅳ）溶液中沉积出来	Cu，Te（Ⅳ），Ag，As，Au，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn，Tl	Se（Ⅳ），Zn
Sn					
0.1～0.3 g 以 Sn 的偏酸，或硫化物形式的 Sn，溶于 15 mL HNO_3 + 10 mL H_2SO_4 + 5 mL $HClO_4$ 中，加热至冒烟，稀释至 200 mL，加 5 mL HCl + 5 g $NH_2OH·HCl$	Cu/Pt，	Pt	2 A/dm^2	Ag，As，Au，Bi，Cd，Cu，Hg，Pb，Pt，Sb，Tl	Zn
0.1～0.3 g 以 Sn（Ⅱ）或（Ⅳ）形式的 Sn，溶于 12 mL HCl，稀释至 200 mL，加 2 g $N_2H_4·H_2SO_4$	Cu/Pt，－0.60～－0.75 V	Pt	C.p.，40～50℃	＞2 g，铵盐，Bi，Ca，Sb	
将样品（0.2 g Sn）溶于 10 mL HCl 和少量 HNO_3，稀释至 200 mL，加入 12 g酒石酸钠，2 g $N_2H_4·2HCl$，1 g 琥珀酸，用 NaOH 调节 pH 至 5.9，加入 10 mgCu（以已知 Cu SO_4 溶液方式）在－0.40 V 使 Cu 沉积 15 min，然后加入 20 mL HCl	Pt，－0.60 V	Pt	C.p.	Bi，Cu，Pb（在 pH4.5～5.0 时，从 Sn 中分离）As，Hg，Sb	Cd，Zn

续表 2.4-2

溶液制备	电解条件			共沉积或干扰元素	分离基体
	阴极	阳极	电流、时间、温度		
Te					
溶解 0.5 g Cu（已知的）于 15 mL（1+1）HNO_3 中，加入 0.005 ~ 0.015 g Te，煮沸，冷却，稀释至 190 mL，并加 1 滴 0.1 mol/L HCl	Pt	Pt	3.5 A/dm^2，1 h，CuTe 与 Cu 从 Te（Ⅳ）溶液中沉积出来	Cu，Se（Ⅳ），Ag，As，Au，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn，Tl	Te（Ⅳ），Zn
Tl					
以 Tl_2SO_4 形式的 0.02 ~ 0.2 g Tl，溶解于 5 mL HNO_3，稀释至 175 mL，加 1 g苯甲酸	Hg/Pt	Pt	5 A，15 min，45℃	Ag，As，Au，Bi，Cd，Hg，Pb，Pt，Sb，Sn	Zn
0.002 ~ 0.2 g Tl（Ⅰ或Ⅲ）溶于 20 mL HNO_3，加入 0.2 g $Cu(NO_3)_2$ 溶于 100 mL水的溶液（阴极去极化剂）。加入 NH_3 使其呈碱性，相对于 0.002 ~ 0.2 g Tl 加 3 mL 至 10 mL	Pt	Pt	2 A，1 h，Tl_2O_3 沉积于阳极上，少量 Cu 与 Tl_2O_3 共沉积	As，Bi，Cu，Mn，Pb，3 mg Sb，Cl^-，PO_4^-	
U					
以 U（Ⅵ）形式存在的 0.2 g U，溶于含 4 g NH_4Ac 的 100 mL 水中，用 NH_3 或 HAc 调节 pH 至 6 ~ 7	Pt 盘	Pt	0.2 A/dm^2，90℃，电解至不再能检测出 $K_2[Fe(CN)_6]$（2 h）为止	Mo	
Zn					
溶解 0.2 g Zn 于 10 mL 3 mol/L H_2SO_4 稀释至 200 mL，加 1.5 g 柠檬酸，用 NaOH 调整至 pH 为 4.0 ~ 5.0	Cu/Pt	Pt	1 A/dm^2，2 h	Ag，As，Bi，Cd，Co，Cu，Fe，Hg，Mn，Ni，Sb，NO_3^-	Tl
以 $ZnSO_4$ 形式的 0.4 g Zn，溶于 50 mL水中，加 NH_3 或 NaOH 至开始发生沉淀然后加 1 g KCN + 20 mL NH_3，稀释至 125 mL	Cu/Pt	Pt	3 A/dm^2，30 min	Ag，Au，Bi，Cd，Co，Cu，Hg，Ni	Fe
以 $ZnSO_4$ 形式的 0.15 g Zn，溶于 50 mL水中，加 1 g $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$，然后加 KOH 至沉淀刚刚重新溶解	Cu/Pt	Pt	0.3 A，45 min	Bi，Cu，Fe，Pb，Sn	以 Ni SO_4 形式的 0.15 gNi，Co，Sb
溶解 0.1 ~ 0.35 g Zn 于 10 mL HCl + 5 mL H_2O 中，10 mL 12 mol/L NaOH，冷却，加 14 g NaCl，稀释至 500 mL，加 14.3 g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$，加 1 g 琥珀酸，加 2 g尿素，加 3 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$，用 NH_3 调整至 pH 为 9	Cu/Pt，	Pt	C.p.，-1.40 V 直至电流恒定（60 ~ 100 mA，大约 40 min），然后在 -1.50 V，经过 20 min	Bi，Cu，Fe，Pb，Sn	Al，Mn，Ni，Co，Sb
冶金材料中的 0.2 ~ 0.3 g Zn，将样溶于 3 mL H_2O + 5 mL $HClO_4$ + 5 mL HNO_3 中，蒸发至近干，溶于 75 mL 水中，加 5 g $Na_2C_4H_4O_6 \cdot 2H_2O$ + 1.5 g $N_2H_4 \cdot 2HCl$ + 20 mL 0.1%动物胶溶液，用 NH_3 调整至 pH 为 4.5 ~ 5.0，并稀释至 175 mL，加 5 ~ 10 mg Cu（以标准 $CuSO_4$ 溶液加入），在 -0.40 V 沉积 Cu 经过 15 min，然后加入 25 mL NH_3	Pt -1.45 V	Pt	C.p.，电流下降小至 300 mA，然后升至 2 ~ 3 A	Ag，Bi，Cd，Cu，Pb，Sb，Sn	

注：C.p. - 控制阴极电位电解法

1.3 电解分析的实验操作

1.3.1 电极

在电解分析中，常使用圆筒形的铂网电极作为工作电极，并在搅拌溶液的条件下进行电解。为了改善电解沉积物的粘附能力，或防止形成合金而使铂网电极损坏。铂网电极也可用下面方法进行预处理。

1）预镀银处理形成 Ag/Pt 电极。用 0.2 g $AgNO_3$ 溶于 200 mL H_2O 中，加 1.0 mol/L NaOH 使银完全沉淀，然后加 10% KCN 溶液使沉淀重新溶解。用 0.1 A 电流，电解 10 min，使银沉积在铂网电极上，洗涤、干燥，使用前称量电极。

2）预镀铜处理形成 Cu/Pt 电极。用 0.2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 溶于 200 mL H_2O 中，加 5 mL H_2SO_4 和刚沸腾过的 HNO_3



3 mL。用 0.1 A 电流，电解 10 min，使铜沉积在铂网上，洗涤、干燥，使用前称量电极。

3）预镀汞处理形成 Hg/Pt 电极。用 0.8 g $Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 溶于 10 mL H_2O 中，用水稀至 100 mL。用 0.1 A 电流，电解 45 min，使汞沉积在铂网上，洗涤、干燥，使用前称量电极。

1.3.2 沉积物的处理

电解结束时，停止搅拌，在不切断电路的情况下，提起电极，使其与电解液脱离，并用洗瓶的细水流洗涤电极，以迅速地除去电解液，阻止沉积物的重新溶解（在洗涤 Cd、Co、Pb、Sn 和 Zn 的沉积物时，会带来一定量的损失），最后用挥发性的可以和水混溶的溶剂来洗涤，然后干燥。应避免过度干燥，防止沉积物被空气氧化。电解分析后，电极上的沉积物可用硝酸除去。表 2.4-3 列出了一些金属电沉积物的处理方法。

表 2.4-3 一些金属电沉积物的处理

沉积物	电沉积物的处理		备 注
	洗涤	干燥	
Ag 或 Ag 与已知量的 Hg	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	
As 与已知量的 Cu 形成 Cu_3As_2	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	若样品中含有未知 Cu，先测沉淀总量，再把沉淀溶解于 5 mL H_2SO_4 + 5 mL HNO_3 + 10 mL H_2O；煮沸，+ 1 g $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$，稀释至 100 mL，再电解测 Cu
Au	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	用含有 H_2O_2 的稀 KCN 溶液从阴极除去
Bi	H_2O，再用 C_2H_5OH	110℃，3 min	
Br 以 AgBr 形式沉淀于 Ag 上	H_2O	250℃，1 h	用 NH_3 从 Ag 阳极上除去
Cd 于 Pt 上或 Cu/Pt 上	H_2O（损失），再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	除在 CN^- 电解液外，Cd 可沉积在 Cu/Pt 上，若只有痕量 Cd，测定时要预电沉积 Cu，再沉积 Cd
Cl 以 AgCl 形式沉淀于 Ag 上	H_2O	250℃，1 h	用 NH_3 从 Ag 阳极上除去
Co	H_2O（损失），再用 C_2H_5OH	90℃，5 min	虽有洗涤损失，仍为正误差（每 50 mg Co 有 1 mg），用含有 H_2O_2 的冷 HNO_3 从阴极上除去
Cu	H_2O，再用 C_2H_5OH	90℃，3 min	
Fe	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，3 min	
Ga 与已知量的 Cu	H_2O，再用 C_2H_5OH	110℃，10 min	
Hg 于 Au 上或 Ag/Pt 上	H_2O，再用 C_2H_5OH	20℃（空气干燥）	
In 与已知量的 Cu	H_2O，再用 C_2H_5OH	110℃，5 min	在无 Cu 的条件下沉积 In，只要在 80℃时干燥 5 min
Mn 以水合氧化锰形式沉淀	H_2O	1 200℃灼烧	灼烧后为 Mn_3O_4，3［Mn］/［Mn_3O_4］= 0.720 3
Ni	H_2O，再用 C_2H_5OH	80℃，5 min	用刚煮沸的 HNO_3 从阴极上除去
Pb 于 Cu/Pt 上	H_2O（损失），再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	在 160 cm^2 阴极上洗涤损失为 1.5 mg
Pb 以 PbO_2 形式沉淀	H_2O	120℃，30 min	［Pb］/［PbO_2］= 0.866 2
Pd	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	用含有 H_2O_2 的热 HCl 溶液从阴极除去
Pt 于 Cu/Pt 上	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	用厚 Cu 镀层保护阴极
Rh 于 Pt 上或 Cu/Pt 上	H_2O		沉积物被氧沾污，称重前要在 450℃下用 H_2 还原，用 $K_2S_2O_7$ 熔融，从阴极除去 Rh
Sb 于 Pt 上或 Cu/Pt 上	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	用 HCl 从阴极上除去
Se 以 CuSe 形式与已知量的 Cu 沉淀	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，3 min	
Sn 于 Cu/Pt 上	H_2O（损失），再用 C_2H_5OH	100℃，5 min	用 HCl 从阴极上除去
Te	无 O_2 的 H_2O，再用 C_2H_5OH	90℃，3 min	
Te 以 CuTe 形式与已知量的 Cu 沉淀	H_2O，再用 C_2H_5OH	100℃，3 min	
Tl 于 Hg/Pt 上	H_2O，再用丙酮		室温下在 CO_2 气氛中干燥



续表 2.4-3

沉积物	电沉积物的处理		备注
	洗涤	干燥	
Tl 以 Tl_2O_3 形式沉淀	H_2O，再用 C_2H_5OH	160℃，20 min	2 [Tl] / [Tl_2O_3] = 0.894 9，少量 Cu 会共沉积，测量后，溶于 3 mL 刚煮沸过的 HNO_3，加 5 mL H_2SO_4，稀释至 200 mL，再电解测 Cu
U 以 U 的氧化物形式沉淀	稀 NH4Ac	1 200℃灼烧	3 [U] / [U_3O_8] = 0.848 0
Zn 于 Cu/Pt 上	H_2O（损失），再用 C_2H_5OH	90℃，5 min	

2 库仑分析法

2.1 基本原理

库仑分析法是用电解过程中消耗的电量进行定量的分析方法。它的基本依据是法拉第（Faraday）电解定律，在电解时，电极上发生化学变化的物质的量 m 与通过电解池的电量 Q 成正比关系。其数学表达式为

$$m = \frac{M}{nF}Q \text{ 或 } m = \frac{M}{nF}it \tag{2.4-2}$$

式中，M 为物质的摩尔质量，其值与所取的基本单位有关；n 为电极反应中的电子数；F 为 1 mol 原电荷电量，称为法拉第常数，96 487 C/mol；i 为电流，A；t 为时间，s。

库仑分析法基本要求是电极反应必须单纯，即用于测定的电极反应必须具有 100% 的电流效率，电量全部消耗在被测物质上。实际应用中 100% 电流效率很难实现，一般来说，库仑法中消耗的总电流大于消耗在被测样品上的实际电流，并有电流效率（η）小于 100%。然而，电流效率的损失（$1-\eta$）小于 0.1% 是允许的。

被测定物质直接在电极上起反应，进行库仑测定，称为初级库仑分析；通过间接与电极电解产物发生定量反应，进行库仑测定，称为次级库仑分析。而库仑分析法的分类，通常按控制电解的方式不同，分为恒电位库仑分析法和恒电流库仑分析法两大类，后者又称为库仑滴定法。

2.2 恒电位库仑分析法

2.2.1 方法与装置

恒电位库仑分析法是在电解过程中控制工作电极电位相对于参比电极保持不变，并只有被测物质在电极上发生反应，当电解电流趋于零时，表示该物质已被完全电解，测量电解过程中消耗的电量，再按法拉第电解定律计算被测物质的含量。

恒电位库仑分析的仪器装置基本上和控制阴极电位电解法相似，只是在电解电路中串接一个库仑计，以测量电量。

2.2.2 电量的测量

通常使用化学库仑计、电子积分仪等测量电量。

1）化学库仑计　它利用通过与某一个标准的化学过程相比较而进行测定。库仑计本身是一个电解池，串联入电路时与试样电解同时进行，通过库仑计中反应物的相当量，计算得到电解时的总电量。化学库仑计有重量式、体积式、比色式、滴定式等类型。其中气体库仑计（如氢氧库仑计、氢氮库仑计）及库仑式库仑计使用方便而被广泛使用。

气体库仑计能测量 10 库仑以上的电量，准确度达到 ±0.1%，但灵敏度差。

库仑式库仑计适用于微量物质测定，其电量可测至低达 0.015 库仑，准确较高，相对误差不大于 ±0.1%。

2）电子积分仪　根据电解通过的电流，采用电子积分线路求得总电量。并由显示装置读出，也可以将电流，经模/数转换后输入微机，进行积分处理求得电量。此法近年来发展迅速，适用范围广，精度高，可用于自动分析。

2.2.3 应用

控制电位库仑分析法是在控制工作电极电位情况下进行测定的，它具有很好的选择性，而且准确、灵敏，适用于混合物质的分析，以及多种氧化态混合物的分析。在无机物方面可用于约几十种的元素测定，见表 2.4-4，包括非金属氢、氧、卤素等，金属锂、钠、铜、金、银、铂族，稀土元素、铜、铬、铜，以及放射性元素铀、钚的分析应用。

控制电位库仑法也应用于有机物的分析。

表 2.4-4　控制电位库仑分析法的一些应用

被测组分	检出限	工作电极及电位 (SCE) /V	测定条件	干扰
Ag	600 mg	Pt，+0.15	0.1 mol/L HCl 或 0.8 mol/L $NaNO_3$，0.05 mol/L $HClO_4$	Fe（Ⅲ）干扰，Cu（Ⅱ），Bi（Ⅲ）不干扰
		Pt，0.00	1 mol/L KNO_3	
		Pt，−0.15	1 mol/L NH_3（aq）+0.1 mol/L NH_4Cl	Au（Ⅲ）干扰，Cu（Ⅱ）不干扰
As^{3+}		Pt，+1.20	1 mol/L H_2SO_4	Sb（Ⅲ），V（Ⅳ），Mn（Ⅱ），Tl（Ⅰ）1及卤化物干扰
Au^{3+}	10 μg	Pt，+0.75	1 mol/L HCl	Br^-，CN^-，Fe^{3+}，Pu^{3+} 干扰，Ag^+，Hg^{2+}，Pb^{2+}，Pd^{2+}，不干扰
	mg 量	Pt，+0.55	1 mol/L Na_2HPO_4 +0.5 mol/L H_3PO_4	
		Pt，−0.18	1 mol/L NH_3（aq）+0.1 mol/L NH_4Cl	Ag+干扰



续表 2.4-4

被测组分	检出限	工作电极及电位 (SCE) /V	测定条件	干扰
Ba^{2+}		Hg, −2.45 +0.5	先在 −2.45 V 电沉积在汞电极上，然后在 +0.5 V 下溶出，记录电量	
	0.4 mmol	Hg, −2.0	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NI$	
Bi^{3+}	10 mg	Hg, −0.24	0.4 mol/L $Na_2C_4H_4O_6$, 0.1 mol/L $NaHC_4H_4O_6$, 0.2 mol/L NaCl	
	μg	Hg, −0.29	0.4 mol/L 酒石酸，0.5 mol/L $HClO_4$	
Ca^{2+}		Hg, −0.05	0.1 mol/L NH_3 (aq) +0.1 mol/L NH_4NO_3	
Cd^{2+}		Hg, −0.89	3 mol/L NaBr + 0.25 mol/L 酒石酸	
	0.1 mg	Pt, −1.0	0.1 mol/L KCl	
	mg 量	Hg, −0.63	1 mol/L $HClO_4$	
Ce^{3+}		Pt, +0.9	0.2 mol/L $Na_4P_2O_7$ + H_2SO_4, pH = 2	Mn (Ⅱ), Tl (Ⅰ), As (Ⅲ) 干扰；V (Ⅳ), Cr (Ⅲ), Cl^- 不干扰
		Pt, +1.50	1 mol/L H_2SO_4	Cl^-, Cr^{3+} 干扰
Ce^{4+}		Pt, +0.90	1 mol/L H_2SO_4	
Cl^-	20 mg	Ag, +0.2	0.2 mol/L KNO_3 + CH_3OH	
Co^{2+}	60 mg	Hg, −1.10	1 mol/L NH_3 (aq) +0.1 mol/L NH_4Cl	Zn^{2+} 干扰，Cu^{2+}, Ni^{2+} 不干扰
	20 mg	Hg, −1.20	1.0 mol/L 吡啶 + 0.5 mol/L KCl, pH = 7.0	Cr (Ⅲ), Zn (Ⅱ) 干扰
Cr^{6+}		Pt, +0.50	1 mol/L H_2SO_4, 有 Fe^{3+} 共存时，在 +1.00 V进行再氧化	
		Au, +0.41	1 mol/L H_2SO_4	
	1.7 g	Pt, +0.10	1 mol/L NaI	
Cr^{3+}	5 μg	Hg, −1.10	6 mol/L HCl	W (Ⅵ), V (Ⅴ), Mo (Ⅵ) 干扰，Mn (Ⅱ), Fe (Ⅲ), As (Ⅴ), Ti (Ⅳ) 不干扰
Cu^{2+}	2.7 mg	Pt, −0.20	0.8 mol/L Na_2SO_4 + 0.05 mol/L H_2SO_4	Mo (Ⅵ), Bi (Ⅲ) 干扰，Ni (Ⅱ) 不干扰
	ng	Hg, −0.50	0.2 mol/L H_2SO_4 + 0.3 mol/L NH_3 (aq)	
		Hg, +0.20	0.5 mol/L H_2SO_4	Bi^{3+}, Re^{7+}, Mo^{6+} 及卤素离子干扰，Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} 不干扰
	100 mg	Hg, −0.06	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NClO_4$ 的 CH_3CN 溶液	
	60 mg	玻碳，+0.39	0.5 mol/L HCl	
Eu^{3+}		Hg, −0.85	0.1 mol/L $HClO_4$	I^- 不干扰
		Hg, −0.20	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NClO_4$ 甲醇液	
Fe^{3+}		碳纤维	1 mol/L H_2SO_4	
		Pt, +0.20	1 mol/L H_2SO_4	
		Pt, +0.27	1 mol/L HCl	Au, Pt 系金属干扰，Co^{2+}, Ni^{2+} 不干扰
		Pt, +0.30	1 mol/L $HClO_4$	Au^+, Ag^+, Pt 系金属干扰，Co^{2+}, Ni^{2+} 不干扰
Fe^{2+}	0.05 μg	Au, +0.12	1 mol/L HCl + 1 mol/L $HClO_4$	
Hg^{2+}	0.8 mg	玻碳，+0.80	0.1 mol/L $HClO_4$	
In^{3+}	μg	Hg, −0.50	1 mol/L $HClO_4$ + 0.01 mol/L NaI	
Ir^{4+}	2 mg	Pt, +0.30	2 mol/L $HClO_4$ + 1 mol/L NaCl	
		Pt, 0.00	2 mol/L $HClO_4$ + 1 mol/L NaCl	Os (Ⅳ), Ru (Ⅳ) 干扰，Rh (Ⅲ) 不干扰
	mg 量	Pt, +0.25	0.2 mol/L HCl	

续表 2.4-4

被测组分	检出限	工作电极及电位 (SCE) /V	测定条件	干　扰
Li^{+}		Hg，−2.16	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NClO_4$ 的 CH_3CN 溶液	
Mn^{2+}		Hg，−1.00	1 mol/L NaCN	
	0.5 mg	Pt，+1.10	0.2 mol/L $Na_4P_2O_7+H_2SO_4$，pH2	Ce（Ⅲ），Tl（Ⅰ），Sb（Ⅲ），As（Ⅲ）干扰，Cr（（Ⅲ），Cl^-，V（Ⅳ）不干扰
Mo^{6+}	0.2 mg	Hg，−0.25	0.2 mol/L $(NH_4)_2CrO_4$ + 1.3 mol/L H_2SO_4，pH = 2.1	W^{6+}，Fe^{3+} +，Cu^{2+}，Bi^{3+} 干扰
		Hg，−0.40	4 mol/L H_2SO_4 + 2 mol/L H_3PO_4	
		铂黑，0.00	3.7 mol/L H_2SO_4	Re^{7+}，W^{6+}，Cl_3^-，不干扰
Na^{+}		Hg，−2.45	在 −2.45 V 电解沉积，再在 +0.5 V 电溶出，记录电量	
Ni^{2+}	20 mg	Hg，−0.95	1 mol/L 吡啶 + 0.5 mol/L KCl，pH = 7.0	Cd^{2+} 干扰
		Pt，+0.30		Mn^{2+}，Fe^{3+} 干扰
Os^{6+}		Hg，+0.30	1 mol/L KOH	
Pb^{2+}		Hg，−0.99	2 mol/L NaOH + 0.25 mol/L 酒石酸钠	
	mg 量	Hg，−0.61	3 mol/L NaBr + 0.25 mol/L 酒石酸	
	20 μg	玻碳，−0.65	0.1 mol/L $HClO_4$	Cu^{2+} 干扰
Pd^{2+}		Au，+0.30	0.5 mol/L H_3PO_4 + 0.1 mol/L Na H_2PO_4	
		Hg，0.00	0.5 mol/L H_3PO_4 + 0.1 mol/L Na_2HPO_4	Ir（Ⅳ），Ru（Ⅳ），Pt（Ⅳ）干扰
		Pt，+0.85	0.2 mol/L NaN_3 + 0.2 mol/L Na_2HPO_4，pH = 7.0	
Pt^{2+}	mg 量	Pt，−0.19	0.1 mol/L NH_4Cl + 0.1 mol/L NH_3（aq），0.5 mol/L H_3PO_4 + 0.1 mol/L Na_2HPO_4	
Re^{2+}	0.7 mg	合金，+0.40	2 mol/L NaOH	
Rh^{3+}	mg 量	Hg，−0.2	0.2 mol/L HCl	
Ru^{3+}	0.1 mg	Pt，+0.85	0.5 mol/L H_2SO_4	
	mg 量	Pt，+0.60	5 mol/L HCl	Ir（Ⅳ），Pd（Ⅱ），Au（Ⅲ）干扰
S	0.05 μg	Ag，−0.36	1 mol/L KNO_3	
	5 mg	Pt，+0.85	1 mol/L HCl + 磷酸盐缓冲液	
Sb^{5+}		Hg，−0.21	0.4 mol/L 酒石酸 + 6 mol/L HCl	Cu（Ⅱ），Bi（Ⅲ）干扰
Se^{4+}		Hg，−1.65	1 mol/L NH_3（aq）+1 mol/L NH_4Cl，pH = 8	TeO_3^{2-} 干扰
	mg 量	Hg，−0.40	0.2 mol/L HCl + 0.5 mol/L 柠檬酸	Te^{4+} - 干扰
Sm^{3+}		Hg，−1.30	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NClO_4$ + CH_3OH	
Sn^{4+}	50 mg	Hg，−0.70	3 mol/L NaBr + 0.3 mol/L HCl	
	mg 量	Hg，−0.74	3 mol/L NaBr + 0.2 mol/L HBr	Pd^{2+}，Cd^{2+} 干扰
Sr^{2+}		Hg，−2.45	−2.45 V 电沉积，后在 +0.5 V 电溶出，记录电量	
Te^{4+}		Hg，−0.90	1 mol/L NH_3（aq）+ 1 mol/L NH_4Cl，pH = 9.4	
	0.02 mg	Au，−0.6	磷酸盐缓冲液，pH5.9；醋酸盐缓冲液，pH = 4.1；氨性缓冲液，pH9	
Ti^{4+}	1 mg	Hg，−0.20	6～9 mol/L H_2SO_4	Mo^{6+} Bi^{3+}，Cu^{2+} 干扰，Fe^{3+}，V^{5+}，Nb^{5+}，Zr^{4+}，W^{6+} 不干扰
Tl^{+}	30 mg	Pt，+1.34	1 mol/L H_2SO_4	Mn（Ⅱ），Ce（Ⅲ）干扰
		Hg，−0.70	1 mol/L HCl	



续表 2.4-4

被测组分	检出限	工作电极及电位（SCE）/V	测定条件	干　扰
Tl^{+}	30 mg	Pt，+1.34	1 mol/L H_2SO_4	Mn（Ⅱ）Ce（Ⅲ）干扰
		Hg，-0.70	1 mol/L HCl	
V^{4+}	0.5 mg	Pt，+0.8	0.1 mol/L H_2SO_4	Mn，Cr 不干扰
		Pt，+0.55	1.5 mol/L H_2SO_4	Fe，Mn，Cr，Mo，W 不干扰
Yb^{3+}	75 μg	Hg，-1.20	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NBr + CH_3OH$	
Zn^{2+}		Hg，-1.45	2 mol/L NH_3（aq）	Co^{2+} 干扰
		Hg，-1.45	2 mol/L NH_3（aq）+1 mol/L 柠檬酸铵	

2.3　库仑滴定法

2.3.1　方法及装置

库仑滴定法也称恒电流库仑法。用一恒定强度的电流通过电解池，在电极附近由于电极反应而产生一种试剂，犹如普通滴定分析中的“滴定剂”，这种电生试剂即刻与被测物质起反应，作用完毕后反应终点可由适当的方法确定。由恒定电流 i 和电解开始至反应终止所耗的时间 t 求得电量 $Q = it$。通过法拉第电解定律求得物质的含量。库仑滴定装置如图 2.4-3 所示。

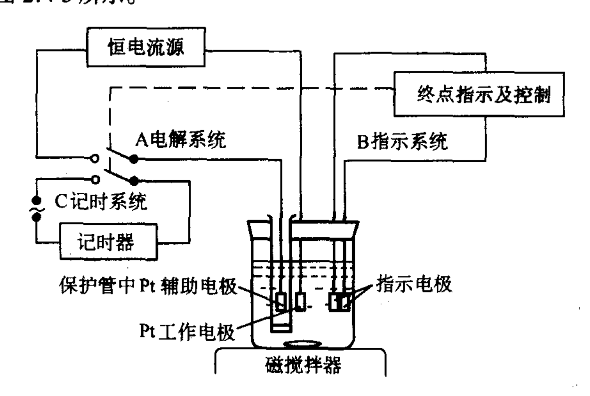


图 2.4-3　库仑滴定装置

在库仑滴定过程中，电解电流的变化，电流效率的下降，滴定终点判断的偏离，以及时间和电流的测量误差等因素都会影响滴定误差。在现代技术条件下，时间和电流均可准确地测量，恒电流控制也可达 0.01%。因此，如何保证恒电流下具有 100% 的电流效率和怎样指示滴定终点是两个极为重要的问题。

2.3.2　指示终点的方法

库仑滴定指示终点的方法有化学指示剂法、电位法、电导法、光度法等。常用的有：

1）化学指示剂法　滴定分析中使用的化学指示剂，只要体系合适，都能用于库仑滴定。

2）电位法　记录指示电极电位随时间的变化，求出电位突跃时的滴定终点的时间。此法应选用合适的指示电极来指示终点前后的电位突跃。

3）双指示电极电流法　又称永停终点法。在电解池内插入一对铂电极做指示电极，加 10 ~ 200 mV 电压。当达到终点时，电解液中存在的可逆电对发生变化，引起指示电极系统中电流的迅速变化或停止变化。

2.3.3　特点与应用

库仑滴定法的优点是：①灵敏度高，准确度好，测定的量比经典滴定分析法低 1 ~ 2 个数量级，仍可以达到经典滴定分析法同样的准确度；②它不需要制备标准溶液，不稳定滴定试剂可以电解产生；③电流和时间易准确测定。这些优点使得它能得到广泛的应用。凡是能以 100% 电流效率电解生成试剂，且能迅速而定量地反应的任何物质都可以用这种方法测定。

库仑滴定中，电解质溶液通过电极反应产生的滴定剂种类很多，它们可以是电生的 H^{+}、OH^{-}，也可以是氧化剂如卤素、还原剂如 Fe（Ⅱ）、络合剂如 EDTA（Y^{4-}）、沉淀剂如 Ag^{+} 等，见表 2.4-5。库仑滴定的应用，见表 2.4-6。

表 2.4-5　库仑滴定剂及发生条件

库仑滴定剂	原始物质	发生条件
Ag^{+}	Ag	0.4 mol/L $NaNO_3$，0.05 mol/L $HClO_4$，乙醇-水（1+1）
Ag^{2+}	$AgNO_3$	5 mol/L HNO_3，Pt 或 Au 电极
Bi^{3+}	铋汞齐	$HClO_4$ 溶液，pH = 1.3，除氧
Br_2	KBr	KBr 溶液，玻碳电极
Br^{-}	NaBr	离子交换膜容器中加入 $NaClO_4$，NaBr，Pt 电极
BrO^{-}	KBr	1 g$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$，50 g KBr 溶于 100 mL 水，Pt 电极
Ce^{4+}	$Ce_2(SO_4)_3$	0.01 mol/L $Ce_2(SO_4)_3$，0.5 mol/L H_2SO_4
Cl_2	HCl	0.3 mol/L HCl，0.1 mol/L KBr，Pt 电极
Cl^{-}	NaCl	离子交换膜容器中加入 $NaClO_4$，NaCl，Pt 电极
Cr^{2+}	$Cr_2(SO_4)_3$	0.1 mol/L $Cr_2(SO_4)_3$，0.1 mol/L KCl，Hg 电极
H^{+}	H_2O	1 mol/L Na_2SO_4，Pt 电极
$Cr_2O_7^{2-}$	Cr	0.5 mol/L H_2SO_4 25 ~ 30 mL，0.5 mL H_3PO_4，Cr 电极
Cu^{+}	$CuSO_4$	0.5 mol/L NaBr，0.01 mol/L $CuSO_4$，0.3 mol/L $HClO_4$，Pt 电极
Cu^{2+}	Cu	K_2SO_4 溶液，pH = 5 ~ 8，Cu 电极
EDTA	Hg-EDTA	Hg-EDTA 溶液，pH = 5.5，Hg 电极
Fe^{2+}	$FeNH_4(SO_4)_2$	0.1 mol/L $FeNH_4(SO_4)_2$，0.5 mol/L H_2SO_4，Pt 电极
Fe^{3+}	Fe	3 mol/L HCl，1.5 mol/L H_2SO_4，适量铁粉，Pt 电极

续表 2.4-5

库仑滴定剂	原始物质	发生条件
Hg^{+}	Hg	0.1 mol/L H_2SO_4 15 mL，0.5 mol/L K_2SO_4 5 mL，Hg 电极
Hg^{2+}	Hg	0.01 mol/L NaOH 100 mL，7.1 g Na_2HPO_4，pH = 9.2，Hg 电极
I_2	NaI	5 g NaI，1 g 酒石酸钠，加水至 50 mL，pH = 7，Pt 电极
Mn^{3+}	$MnSO_4$	4.5 mol/L H_2SO_4，0.27 ~ 0.54 mol/L $MnSO_4$，Pt 电极
MnO_4^-	$MnSO_4$	2 mol/L H_2SO_4，0.1 mol/L $MnSO_4$，Pt 电极
OH^-	H_2O	1 mol/L Na_2SO_4，Pt 电极
Sn^{2+}	$SnCl_4$	3 mol/L KCl，0.3 mol/L $SnCl_4$，Pt 电极
Ti^{3+}	$TiCl_4$	0.5 ~ 0.7 mol/L $TiCl_4$，7 ~ 8 mol/L H_2SO_4，Pt 电极
U^{4+}	UO_2SO_4	0.25 mol/L H_2SO_4，UO_2SO_4，Pt 电极
U^{5+}	UO_2Cl_2	0.03 mol/L UO_2Cl_2，pH1.5，Pt 电极 HNO_3
VO^{2+}	$NaVO_2$	0.4 mol/L VO_2SO_4，0.5 mol/L 0.4 H_2SO_4，Pt 电极

表 2.4-6 库仑滴定的一些应用

被测组分	检出限	滴定剂	发生电极及电解质组成	指示终点的方法
Ag	5 mg	Cl^-，Br^-	Pt 电极；0.5 mol/L $NaClO_4$，NaCl，NaBr	Ag-SCE 电极电位法
	5.4 mg	CN^-	Pt 电极；0.25 mol/L KAg $(CN)_2$ 0.01 mol/L NaOH，Na_2SO_4	Ag-Ag 电极电流法
	12 μg	Cr^{2+}	Cr 电极；1 mol/L H_2SO_4	双安培滴定法
Al	5.6 μg	OH^-	Pt 电极；饱和 Na_2SO_4，乙醇-水（1+1），0.004 8 mol/L 8-羟基喹啉	pH 电极电位法
	mg 量	Br_2	Pt 电极；0.2 mol/L KBr，0.05 mol/L H_2SO_4	Pt-Pt 电极电流法
As	1 μg	I_2	Pt 电极；0.2 mol/L KI，碳酸盐缓冲液，pH = 9	电位法
	0.1 mg	Br_2	Pt 电极；0.14 mol/L KBr，0.014 mol/L H_2SO_4	电流法
	3 μg	Br_2	玻碳电极；KBr 溶液	示差电解电位法
	58 μg	Ce^{4+}	Pt 电极；1 mol/L H_2SO_4，饱和 Ce $(SO_4)_2$，少量 OsO_4	光度法
	1 mg	Ag^{2+}	Pt 电极；5 mol/L HNO_3，0.1 mol/L $AgNO_3$	电位法或电流法
	4.7 μg	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr 电极；0.15 mol/L KI，乙酸盐缓冲液，pH = 6	电流法
Au	2 mg	Cu^+	Pt 电极；$CuSO_4$，HCl，KCl，$CdCl_2$ 介质	电位法
	1 mg	Sn^{2+}	Au 电极；3.5 mol/L NaBr，0.3 mol/L HCl，0.2 mol/L $SnCl_4$	电位法或电流法
	4 mg	CN^-	Pt 电极；0.25 mol/L KAg $(CN)_2$，0.01 mol/L NaOH，Na_2SO_4	电位法或电流法
B	1 μg	OH^-	Pt 电极；0.2 mol/L NaBr	光度法
	0.15 μg/g	I_2	Pt 电极；0.03 mol/L KI，0.5 mol/L $NaHCO_3$	电流法
Ba		EDTA	Hg 电极；Hg-EDTA 溶液，pH = 10.5	电位法
Be		Br_2	Pt 电极；0.1 mol/LKBr	电流法
C	40 μg	OH^-	Pt 电极；$BaCl_2$，乙醇及 H_2O_2 溶液	电位法
Ca		EDTA	Hg 电极；Hg-EDTA 溶液，pH = 10.3	电位法
Cd		EDTA	Hg 电极；Hg-EDTA 溶液，pH = 5.5	电位法
	2.8 mg	OH^-	Pt 电极；0.05 ~ 0.25 mol/L Na_2SO_4	电位法
Ce	1.46 mg	Ti^{3+}	Pt 电极；7 mol/L H_2SO_4，0.5 mol/L Ti_2 $(SO_4)_3$	电位法或电流法
	1 mg	Sn^{2+}	Pt 电极；3.5 mol/L NaBr，0.2 mol/L HCl，0.2 mol/L $SnCl_4$，KI	电位法
	mg 量	Mo^{5+}	Pt 电极；4.5 mol/L H_2SO_4，0.1 mol/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	电位法
	6.5 mg	Ag^{2+}	Pt 电极；5 mol/L HNO_3，0.1 mol/L $AgNO_3$	电位法或电流法
	40 μg	Cr^{6+}	Cr 电极；HCl，H_2SO_4，H_3PO_4 溶液	电流法
Cl	1.2 mg	Ag^+	Ag 电极；$NaNO_3$，乙酸及丙酮	电流法
Co		Mo $(CN)_6^{3-}$	Pt 电极；K_4Mo $(CN)_6$，NH_3（aq）-柠檬酸盐	电位法



续表 2.4-6

被测组分	检出限	滴定剂	发生电极及电解质组成	指示终点的方法
Cr	17 μg	Fe^{2+}	Pt 电极；0.4 mol/L $FeNH_4(SO_4)_2$，2 mol/L H_2SO_4	电位法
	17 μg	Br_2 或 I_2	Pt 电极；0.1 mol/L KBr 或 KI，0.25 mol/L H_3PO_4，抗坏血酸	电流法
	mg	Eu^{2+}	Hg 电极；0.1 mol/L $HClO_4$，pH < 5	电位法
	0.5 mg	Mo^{5+}	4.5 mol/L H_2SO_4，0.1 mol/L $(NH_4)_2MoO_4$	电位法
Cu	0.4 μg	I_2	Pt 电极；0.04 mol/L KSCN，0.1 mol/L KI，NaAc-HAC 缓冲液	电位法
	10 μg/g	$Fe(CN)_6^{4-}$	Pt 电极；0.1 mol/L $K_3Fe(CN)6$，0.05 mol/L H_2SO_4，pH = 2	电位法
	1.5 mg	Sn^{2+}	Pt 电极；0.2 mol/L $SnCl_4$，4 mol/L Na KBr，0.2 mol/L HCl	电位法或电流法
		EDTA	Hg 电极；Hg-EDTA 溶液，pH = 10.5	电位法
Fe	5.4 mg	Ce^{4+}	Pt 电极；饱和 $Ce_2(SO_4)_3$ 溶液 20 mL，9 mol/L H_2SO_4 5 mL	电位法
	1.7 mg	MnO_4^-	Pt 电极；0.1 mol/L $MnSO_4$，2 mol/L H_2SO_4	亚铁灵指示
	0.1 mg	$Cr_2O_7^{2-}$	Cr 电极；0.5 mol/L H_2SO_4 25 mL，H_3PO_4 0.5 mL	电位法
	2 mg	Br_2	Pt 电极；0.1 mol/L KBr，0.1 mol/L NaOH，1 mol/L 乙酸	电位法
	0.6 mg	Cl_2	Pt 电极；2.5 mol/L HCl，0.05 mol/L Cu^{2+}	电位法或电流法
	1 mg	Sn^{2+}	Hg 电极；1 mol/L HCl，4 mol/L NH_4Cl，饱和 $SnCl_4$	电位法
	3 mg	Ti^{3+}	Pt 电极；2 mol/L H_2SO_4，0.4 mol/L $TiCl_4$	亚甲蓝指示
	58 μg	I_2	Pt 电极；0.1 mol/L HCl，0.1 mol/L KI 及 $Na_2S_2O_3$ 溶液	电流法
Hg	2.2 mg	$HSCH_2COOH$	Hg 电极；0.1 mol/L 巯基乙酸汞，乙酸盐缓冲液，pH = 7.5	电位法或电流法
	0.1 μg	I_2	$K_4Fe(CN)_6$ + KI	电位法或电流法
In	0.001 μg	$Fe(CN)_6^{4-}$	$K_3Fe(CN)_6$，pH1.5～2.0	指示剂法
Ir	μg 量	Sn^{2+}	W 电极；0.16～1.6 mol/L $SnCl_4$	电位法或电流法
La	0.4 μg	F^-	La F_3 电极；0.3 mol/L KNO_3，乙醇-水 (1+1)	电位法
Mn	0.04 μg	Cr^{6+}	Cr 电极；0.2 mol/L H_3PO_4，HCl 或 H_2SO_4	电位法或电流法
	8 μg	Fe^{2+}	Pt 电极；0.4 mol/L $FeNH_4(SO_4)_2$，1 mol/L H_2SO_4	电位法
	0.1 mg	W^{5+}	Pt 电极；1.5 mol/L H_2SO_4 1 mol/L H_3PO_4，0.4 mol/L Na_2WO_4	电位法
	0.05 mg	Fe^{2+}	Pt 电极；0.1 mol/L $FeNH_4(SO_4)_2$.，1 mol/L H_2SO_4	电位法
Mo	0.1 mg	Ti^{3+}	Pt 电极；0.5～0.75 mol/L $TiCl_4$，7～8 mol/L H_2SO_4	电流法
	微量	Sn^{2+}	Sn 电极；1 mol/L H_2SO_4 或 HCl	电位法或电流法
N	14 μg	BrO^-	Pt 电极；1.25 mol/L NaBr，硼酸盐缓冲液，pH = 8.9	电流法
Nb	0.27 mg	Mn^{3+}	Pt 电极；3 mol/L H_2SO_4，0.4 mol/L $MnSO_4$	电位法
Nd	1.2 μg	EDTA	Hg 电极；Hg-EDTA 溶液，乙酸盐缓冲液，pH = 4.8	电位法
Ni		EDTA	Hg 电极；Hg-EDTA 溶液，pH = 10.5	电流法
	3 mg	CN^-	Pt 电极；0.25 mol/L $KAg(CN)_2$，0.01 mol/L NaOH 及 Na_2SO_4	电位法
	0.001 μg	EDTA	Ag (Hg) 电极；Hg-EDTA 溶液	电位法
P		H^+	Pt 电极；1 mol/L Na_2SO_4 或 1 mol/L $NaClO_4$	化学法
Pb		EDTA	Hg 电极；Hg－EDTA 溶液，pH = 10.5	电流法
		MoO_4^{2-}	Mo 电极；0.1 mol/L $NaNO_3$，pH = 4.3～5.6	电位法
Pt	2.6 mg	Sn^{2+}	Au 或 Pt 电极；3 mol/L NaBr，0.2 mol/L $SnCl_4$，0.3 mol/L $HClO_4$	光度法或电位法
Pu	3 μg	Fe^{2+}	Pt-Ir 电极；0.6 mol/L $FeNH_4(SO_4)_2$，H_2SO_4 (1+3)，H_3PO_4 (1+9)	电位法

续表 2.4-6

被测组分	检出限	滴定剂	发生电极及电解质组成	指示终点的方法
Rb	1 mg	Ag^+	Ag 电极；四硼酸盐，$NaNO_3$，丙酮-水（2+3）	电流法或电位法
Re	0.4 mg	Ti^{3+}	0.6 mol/L Ti $(SO_4)_2$，8 mol/L H_2SO_4，0.3 mol/L H_3PO_4	电位法
S	0.01 mg	I_2	0.006 mol/L KI，0.17 mol/L 乙酸	电位法或电流法
	25 μg	OH^-	Pt 电极；Na_2SO_4；K_2SO_4，H_2O_2	电位法
	2 μg	Br_2	Pt 电极；0.1 mol/L KBr，2 mol/L HCl，0.03 mol/L $K_3Fe(CN)_6$	电流法
Sb		Br_2	Pt 电极；0.2 mol/L KBr，2 mol/L HCl	电流法
	0.066 mg	I_2	Pt 电极；0.1 mol/L KI，0.023 mol/L 酒石酸钾，磷酸盐缓冲液，pH = 8	电流法或电位法
Se	14 μg	I_2	Pt 电极；0.1 mol/L KI，0.1 mol/L HCl，$Na_2S_2O_3$ 标准溶液	电流法
	mg 量	Sn^{2+}	Pt 电极；KI + $SnCl_4$ 溶液	电位法或电流法
Sn	0.1 mg	Fe^{3+}	Pt 电极；3 mol/L HCl，1.5 mol/L H_2SO_4，铁粉	电流法
	50 μg	Tl^{3+}	Pt 电极；1 mol/L H_2SO_4	电位法
Ti	0.2 mg	Fe^{3+}	Pt 电极；3 mol/L H_2SO_4，Fe^{2+} 溶液	电流法
	0.05 mg	Ce^{4+}	Pt-Ir 电极；0.5 mol/L H_2SO_4，饱和 $Ce_2(SO_4)_3$	电流法
Tl	0.09 mg	Br_2	Pt 电极；NaBr，$HClO_4$	电流法
	8 mg	$Fe(CN)_6^{3-}$	Pt 电极；0.05 mol/L $K_4Fe(CN)_6$，2 mol/L NaOH	电流法
U	1 mg	Mn^{3+}	Pt 电极；0.25 mol/L $MnSO_4$，2 mol/L H_2SO_4，0.48 mol/L H_3PO_4，少量 Fe^{3+}	电位法
V	40μg	Tl^{3+}	Pt 电极；3 mol/L H_2SO_4，Tl_2CO_3，$(NH_4)_2SO_4$	电位法或电流法
	1.3 mg	Ag^{2+}	Pt 或 Au 电极；0.1 mol/L $AgNO_3$，5 mol/L HNO_3	电位法或电流法
	mg 量	Eu^{2+}	Hg 电极；0.1 mol/L $HClO_4$，pH < 5	电位法
	0.16 mg	Fe^{2+}	Pt 电极；$Fe_2(SO_4)_3$，H_2SO_4	电位法
	0.25 mg	Mo^{5+}	Pt 电极；4.5 mol/L H_2SO_4，0.1 mol/L $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$	电位法
Zn	3 mg	$Fe(CN)_6^{4-}$	Pt 电极；0.2 mol/L $K_3Fe(CN)_6$，pH = 2	电位法
	0.12 mg	EDTA	Hg 电极；0.1 mol/L Hg-EDTA，氨缓冲液	电位法
	0.2%	EDTA	Hg 膜电极；Bi-EDTA	

注：EDTA-乙二胺四乙酸及其盐

3 电导分析法

3.1 基本原理

电解质溶液能够导电，遵守欧姆定律。在一定温度下，一定浓度的电解质溶液的电阻为

$$R = \rho \frac{l}{A} \tag{2.4-3}$$

式中，R 为电阻，Ω；ρ 为电阻率，Ω·cm；l 为两个电极间的距离，cm；A 为电极的面积，cm^2。

电导定义为电阻的倒数，有

$$G = \frac{1}{R} = \kappa \frac{A}{l} = \kappa / Q \tag{2.4-4}$$

式中，G 为电导，S；κ 为电导率，S/cm，$\kappa = 1/\rho$；Q 为电导池常数，$Q = l/A$。

对电解质溶液的电导还与溶液中存在的离子的多少及性质有关。用摩尔电导的概念更能比较不同电解质溶液的电导能力。

摩尔电导是指相距 1 cm 的两平行的大面积电极，放入含有 1 mol 溶质的溶液的电导。有

$$\Lambda_m = \kappa \frac{1\,000}{c_M} \tag{2.4-5}$$

式中，Λ_m 为摩尔电导率，$S \cdot cm^2/mol$；c_M 为溶液中某物质的浓度，mol/L，需说明表示浓度的化学式单元，如 NaCl、$\frac{1}{2}K_2SO_4$、$\frac{1}{3}LaCl_3$ 等。

电解质的电导是由溶液内的正、负离子共同担的。强电解质的摩尔电导率是摩尔离子电导率的总和。有

$$\Lambda_m = \sum(\lambda_+) + \sum(\lambda_-) \tag{2.4-6}$$

式中，λ_+、λ_- 分别为正、负离子的摩尔电导率。

$$\kappa = 10^{-3} \sum c_{M_i} \lambda_i \tag{2.4-7}$$

式中，c_{M_i} 为离子 i 的摩尔浓度，mol/L；λ_i 为离子 i 的摩尔电导率。

由于离子之间的相互作用，溶液的摩尔电导率随电解质浓度而改变。当溶液无限稀释时，λ_+、λ_- 趋于极大值，用 λ°_+、λ°_- 表示，称为极限摩尔电导率。λ° 表示离子在给定溶液无限稀释时的极限摩尔电导率，仅与温度有关，是各种电解质导电能力的特征常量。

离子的极限摩尔电导率的数据可用来计算电解质的极限



摩尔电导率，以比较各种溶质的相对电导率，推断电导变化的趋势。表 2.4-7 示出了 25℃时水溶液中无机离子的极限摩尔电导率。

表 2.4-7　无机离子在水溶液中的极限摩尔电导率（25℃）

离子	离子的极限摩尔电导率/$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	离子	离子的极限摩尔电导率/$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$	离子	离子的极限摩尔电导率/$S \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$
无机阳离子		$\frac{1}{3}Nd^{3+}$	69.6	HCO_3^-	44.5
Ag^+	61.9	$\frac{1}{2}Ni^{2+}$	50	HF_2^-	75
$\frac{1}{2}Al^{3+}$	61	$\frac{1}{2}Pb^{2+}$	71	$\frac{1}{2}HPO_4^{2-}$	57
$\frac{1}{2}Ba^{2+}$	63.9	Rb^+	77.8	$H_2PO_2^-$	33
$\frac{1}{2}Be^{2+}$	45	$\frac{1}{3}Sc^{3+}$	64.7	HS^-	65
$\frac{1}{2}Ca^{2+}$	59.5	$\frac{1}{3}Sm^{3+}$	68.5	HSO_3^-	50
$\frac{1}{2}Cd^{2+}$	54	$\frac{1}{2}Sr^{2+}$	59.46	HSO_4^-	50
$\frac{1}{3}Ce^{3+}$	70	Tl^+	76	$H_2SbO_4^-$	31
$\frac{1}{2}Co^{2+}$	53	$\frac{1}{2}Zn^{2+}$	52.8	I^-	76.8
$\frac{1}{2}Co(NH_3)_6^{3+}$	100	无机阴离子		IO_3^-	40.5
$\frac{1}{3}Cr^{3+}$	67	$Au(CN)_2^-$	50	IO_4^-	54.5
Cs^+	77.3	$Au(CN)_4^-$	36	NO_2^-	71.8
$\frac{1}{2}Cu^{2+}$	55	$B(C_6H_5)_4^-$	21	NO_3^-	71.4
$\frac{1}{3}Dy^{3+}$	65.7	Br^-	78.1	$NH_2SO_3^-$	48.6
$\frac{1}{3}Er^{3+}$	66.0	Br_3^-	43	N_3^-	69
$\frac{1}{3}Eu^{3+}$	67.9	BrO_3^-	55.8	OH^-	198.6
$\frac{1}{2}Fe^{2+}$	54	Cl^-	76.35	PF_6^-	56.9
$\frac{1}{3}Fe^{3+}$	68	ClO_2^-	52	$\frac{1}{3}PO_4^{3-}$	69.0
$\frac{1}{3}Gd^{3+}$	67.4	ClO_3^-	64.6	$\frac{1}{4}P_2O_7^{4-}$	81.4
H^+	349.82	ClO_4^-	67.9	ReO_4^-	54.7
$\frac{1}{2}Hg^{2+}$	53	CN^-	78	SCN^-	66
K^+	73.5	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	72	SeO_4^-	75.7
$\frac{1}{3}La^{3+}$	69.6	$\frac{1}{3}Co(CN)_6^{3-}$	98.9	$\frac{1}{2}SO_3^{2-}$	79.9
Li^+	38.69	$\frac{1}{2}CrO_4^{2-}$	58	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	80.0
$\frac{1}{2}Mg^{2+}$	53.06	F^-	54.4	$\frac{1}{2}S_2O_3^{2-}$	85.0
$\frac{1}{2}Mn^{2+}$	53.5	$\frac{1}{4}Fe(CN)_6^{4-}$	111	$\frac{1}{2}S_2O_4^{2-}$	66.5
NH_4^+	73.5	$\frac{1}{2}Fe(CN)_2^{3-}$	101	$\frac{1}{2}S_2O_6^{2-}$	93
Na^+	50.11	$H_2AsO_4^-$	34	$\frac{1}{2}WO_4^{2-}$	69

离子的摩尔电导率与浓度、温度、离子淌度（指单位电场梯度下离子的运动速度）和离子迁移数（指离子所输运的电荷量占总电荷量的分数）有关。对于某一指定电解质，其摩尔电导率与浓度、温度有关，见表 2.4-8。

表 2.4-8　25℃时不同浓度的各种盐类在水溶液中的摩尔电导率　$S \cdot cm^2/mol$

化合物	无限稀释	5×10^{-4} mol/L	1×10^{-3} mol/L	5×10^{-3} mol/L	1×10^{-2} mol/L	2×10^{-2} mol/L	5×10^{-2} mol/L	0.1 mol/L
$AgNO_3$	133.36	131.36	130.51	127.20	124.76	121.41	115.24	109.14
$BaCl_2$	139.98	135.96	134.34	128.02	123.94	119.09	111.48	105.19
$CaCl_2$	135.84	131.93	130.36	124.25	120.36	115.65	108.47	102.4
$Ca(OH)_2$	257.9			232.9	225.9	213.9		
$CuSO_4$	133.6	121.6	115.26	94.07	83.12	72.20	59.05	50.58
HCl	426.16	422.74	421.36	415.80	412.00	407.24	399.09	391.32
KBr	151.9			146.09	143.43	140.48	135.68	131.39



续表 2.4-8

化合物	无限稀释	5×10^{-4} mol/L	1×10^{-3} mol/L	5×10^{-3} mol/L	1×10^{-2} mol/L	2×10^{-2} mol/L	5×10^{-2} mol/L	0.1 mol/L
KCl	149.86	147.81	146.95	143.35	141.27	138.34	133.37	128.96
$KClO_4$	140.04	138.76	137.87	134.16	131.46	127.92	121.62	115.20
$K_3Fe(CN)_6$	174.5	166.4	163.1	150.7				
$K_4Fe(CN)_6$	184.5		167.24	146.09	134.83	122.82	107.70	97.87
$KHCO_3$	118.0	116.10	115.34	112.24	110.08	107.22		
KI	150.38			144.37	142.18	139.45	134.97	131.11
KIO_4	127.92	125.80	124.94	121.24	118.51	114.14	106.72	98.12
KNO_3	144.96	142.77	141.84	138.48	132.82	132.41	126.31	120.40
$KReO_4$	128.20	126.03	125.12	121.31	118.49	114.49	106.40	97.40
$LaCl_3$	145.8	139.6	137.0	127.5	121.8	115.3	106.2	99.1
$LiCl$	115.03	113.15	112.40	109.40	107.40	104.65	100.11	95.86
$LiClO_4$	105.98	104.18	103.44	100.57	98.61	96.18	92.20	88.56
$MgCl_2$	129.40	125.61	124.11	118.31	114.55	110.04	103.08	97.10
NH_4Cl	149.7		146.8	143.5	141.28	138.33	133.29	128.75
$NaCl$	126.45	124.50	123.74	120.65	118.51	115.51	111.06	106.74
$NaClO_4$	117.48	115.64	114.87	111.75	109.59	106.96	102.40	98.43
NaI	126.94	125.36	124.25	121.25	119.24	116.70	112.79	108.78
$NaOOCCH_3$	91.0	89.2	88.5	85.72	83.76	81.24	76.92	72.80
$NaOOCC_2H_5$	85.9		83.5	80.9	79.1	76.6		
$NaOOCC_3H_7$	82.72	81.04	80.31	77.58	75.76	73.39	69.32	65.27
$NaOH$	247.8	145.6	244.7	240.8	238.0			
Na_2SO_4	129.9	125.74	124.15	117.15	112.44	106.78	97.75	89.98
$SrCl_2$	135.80	131.90	130.33	124.24	120.24	115.54	108.25	102.19
$ZnSO_4$	132.8	121.4	113.53	95.49	84.91	74.24	61.20	52.64

3.2 电导的测量及装置

3.2.1 测量方法

测量溶液电导的方法与测量溶液电阻的方法相似。

1）交流电导法。它是以交流供电的方式测量溶液电导。是大多数实验室和工业电导测量采用的方式。这种方法的误差主要来原于寄生电流引起的“寄生电容效应”。

2）直流电导法。对于电阻大于 10^5 Ω 的介质，可在两电极间施加一直流电压，如 150 V，测量电流，由欧姆定律计算得到电阻。直流电导法避免了电容、电感的干扰，但电极极化将影响电导的测量精度，使用四电极的直流电导法可克服极化的影响。四电极直流电导法采用一对铂电极为载流电极，以施加不变的电流或电压；另一对不易极化的电极，如 Ag/AgCl 电极为辅助电极，测定辅助电极间的电压，由欧姆定律计算得到电阻或电导。

3.2.2 影响电导测量的因素

1）溶剂的纯度。电导测量一般以水做溶剂。普通蒸馏水含有 CO_2、NH_3 和微量的 Na^+ 等杂质，以及玻璃容器壁的溶解物，这影响电导测量。如 25℃时，与空气中的 CO_2 相平衡的电导水的电导率为 0.8 ~ 1.0 μS/cm。当测量更小电导率的稀溶液时，必须将普通蒸馏水加少量的碱性高锰酸钾做二次蒸馏，或用离子交换树脂进一步纯化。

使用非水溶剂也应蒸馏纯化，以防杂质或痕量水的影响。有时可用扣除空白（本底）的办法，提高测量精度。

2）温度。对大多数离子而言，每增加一度，电导值约增加 2%。精密测量应在恒温中进行。

3）电极极化。交流电导法测量中，电极极化的影响一般可忽略不计。

直流电导法测量中，电极极化的影响可用四电极法来减小。

4）电容效应。两个电极间存在着寄生电容，在交流电导法中不可忽略。商品仪器中，往往在电桥臂上并联一可变电容，用来平衡电导池中的寄生电容，以减少电容效应带来的误差。

3.2.3 测量装置

测量装置由电导仪和电导池组成。

（1）电导仪的主要部件

1）供高频交流电的测量电源。由正弦波振荡器产生。

2）测量电路。分为电桥平衡式、欧姆式、分压式和同相比例放大式。

3）指示器。可分为指示平衡点的示零器（如耳机、电眼等）和直读式指示器（如电表、数字显示等）。

（2）电导池

用于测量溶液电导的电极称为电导电极，而把电导电极按一定的几何形状固定起来，就构成电导池。电导电极一般由两片平行铂片组成，铂片的面积和两片间的距离可根据不



同的要求设计。

铂片电导电极可分光亮电极和铂黑电极两种，后者有很大的表面积，有利于减小极化效应，宜用于测定电导较大的溶液。此外，也有用其他材料，如石墨、钽、镍、金或不锈钢等制成电导电极。

(3) 电导池常数

电导测量的准确度与电导池常数有密切关系。实际工作中，电导池常数值通过测量已知电导率的标准氯化钾溶液的电阻，由式(2.4-3)求得。为了校正所用水的电导率的值，Q值应用下式计算：

$$Q = \kappa R R_{SV}/(R_{SV} - R) \qquad (2.4\text{-}8)$$

式中，R为溶液测得的电阻值；R_{SV}为溶剂测得的电阻值。

R、R_{SV}应在同一温度下，电导池中装满表2.4-9所组成的溶液或装满溶剂时进行测量。

表2.4-9 不同温度下的标准氯化钾溶液的电导率

$S \cdot cm^{-1}$

温度/℃	1.0 mol/L	0.1 mol/L	0.01 mol/L
0	0.065 41	0.007 15	0.000 776
5	0.074 14	0.008 22	0.000 896
10	0.083 19	0.009 33	0.001 020
15	0.092 52	0.010 48	0.001 147
16	0.094 41	0.010 72	0.001 173
17	0.096 31	0.010 95	0.001 199
18	0.098 22	0.011 19	0.001 225
19	0.100 14	0.011 43	0.001 251
20	0.102 07	0.011 67	0.001 278
21	0.104 00	0.011 91	0.001 305
22	0.105 94	0.012 15	0.001 332
23	0.107 89	0.012 39	0.001 359
24	0.109 84	0.012 64	0.001 386
25	0.111 80	0.012 88	0.001 413

3.3 电导分析法

3.3.1 直接电导法

直接电导法主要应用于以下几方面：

1) 水质检验　用于锅炉用水、工业废水、天然水、实验室制备去离子水及蒸馏水的质量检测。电导率越低，水的纯度越高。但不能检测水中的非导电性物质，如细菌、藻类、悬浮物等，以及非离子状态的杂质。检测时要针对不同情况选用合适的电导电极。检测操作要迅速，以免CO_2溶人。一些水的电导率值由表2.4-10给出。

表2.4-10 一些水的电导率值（25℃）

水的类型	电阻率/$\Omega \cdot cm$	电导率/$S \cdot cm^{-1}$
自来水	1 900	5.26×10^{-4}
试剂水	5×10^5	2.0×10^{-6}
1次蒸馏水（玻璃）	3.5×10^5	2.9×10^{-6}
3次蒸馏水（石英）	1.5×10^6	6.7×10^{-7}
28次蒸馏水（石英）	1.6×10^7	6.3×10^{-8}
复床离子交换水	2.5×10^5	4.0×10^{-6}
混合离子交换水	1.25×10^7	8.0×10^{-8}
绝对纯水	1.83×10^7	5.5×10^{-8}

2) 盐度测量　电导具有加和性，含有几种电介质溶液的电导反映的是其总盐量。可用于天然水、海水、废水及土壤中的可溶性矿物质。

3) 气体的测量　用相应的吸收溶液吸收气体，如SO_2、SO_3、H_2S、NH_3、HCl、CO_2、及CO、CH_4。需要注意的是，混合气体相互干扰，需要分离；测CO、CH_4，要先氧化成CO_2再用水吸收后测量。

4) 钢铁中总碳量及硫的测定　在试样中加助燃剂锡粒，通入流量合适的氧气，用适中的温度燃烧，生成CO_2和SO_2，先导入定硫电导池，消除SO_2干扰后，再通入装有NaOH电导池。由电导率的减小程度计算碳含量。

5) 有机物中的碳、氢、卤素及硫的测定。

6) 用作离子色谱检测器。

3.3.2 电导滴定法

在滴定分析中，用溶液的电导率变化来指示终点，称为电导滴定法。电导滴定可用于中和反应、络合反应、氧化还原反应和沉淀反应，但要求反应物与生成物之间有较大的淌度差别。由于电导具有加和性，因此必须消除干扰离子的影响，才能准确测定主反应离子的电导变化。表2.4-11列出了一些物质电导滴定的方法。

表2.4-11 一些物质电导滴定的方法

反应类型	被滴定的物质	浓度范围/$mol \cdot L^{-1}$	滴定剂	精密度（RSD）/%	条件
中和反应	强酸（$pK_2<2$）	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	NaOH	0.1～1	CO_2不存在
	弱酸（pK_2 2～6）	$10^{-1} \sim 10^{-4}$	NH_3水溶液	0.1～1	CO_2不存在
	Al^{3+}	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	NaOH	1	在酸性SO_4^{2-}溶液中滴定，分析是基于第一个突跃（中和过量的H^+）和第三个突跃（AlO_2^-的形成）之间的试剂消耗
	强碱	$10^{-1} \sim 10^{-5}$	HCl	0.1～1	CO_2不存在
	弱碱（NH_3等）	$10^{-1} \sim 10^{-4}$	HAc	0.1～1	CO_2不存在
	Be^{2+}	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	NaOH	2～3	Cl^-或NO_3^-溶液，CO_2不存在，在80℃滴定，有两个突跃，第一个突跃为中和过量的H^+
	CO_3^{2-}	$10^{-2} \sim 10^{-4}$	HCl	0.5～1	在OH^-溶液中发生三个突跃为中和OH^-、CO_3^{2-}及HCO_3^-，分析是基于第三个突跃最精确，缓慢地加入试剂以防止过饱和
	弱酸盐	$10^{-2} \sim 10^{-5}$	HCl	0.1～1	CO_2不存在



续表 2.4-11

反应类型	被滴定的物质	浓度范围 /mol·L^{-1}	滴定剂	精密度（RSD）/%	条件
沉淀反应	Ag^+	10^{-1} ~ 10^{-4}	NaCl 或 LiCl	0.2	中性的或稀酸溶液
		10^{-1} ~ 10^{-3}	Na_2CrO_4 或 Li_2CrO_4	0.5	中性溶液
		10^{-4} ~ 10^{-5}	10^{-3} mol/L H_2S 溶液	1 ~ 5	中性溶液，CO_2 不存在
	Ba^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-3}	Li_2SO_4 或 Li_2CrO_4	0.1 ~ 1	C_2H_5OH-H_2O（3+7），加入试剂，等待数分钟，稳定后再读数
	Bi^{3+}	10^{-4} ~ 10^{-6}	10^{-3} mol/L H_2S 溶液	1 ~ 5	中性溶液，CO_2 不存在
	Br^-	10^{-1} ~ 10^{-5}	$AgNO_3$	0.2 ~ 10	中性或微酸性溶液，滴定很稀溶液时应加入乙醇-水（9+1）
	Cd^{2+}	10^{-4} ~ 10^{-6}	10^{-3} mol/L H_2S 溶液	1 ~ 5	中性溶液，CO_2 不存在
	Cl^-	10^{-1} ~ 10^{-4}	Hg（ClO_4）$_2$	0.1 ~ 1	中性或微酸性溶液
		10^{-1} ~ 10^{-5}	$AgNO_3$	0.2 ~ 10	滴定稀溶液时应加入乙醇-水（9+1）
	Co^{2+}	10^{-2}	Li_3Fe（CN）$_6$	1	稀酸溶液中
	Cr^{6+}	10^{-2} CrO_4^{2-}	$BaCl_2$	0.5	中性溶液
	Cu^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-2}	$Li_2C_2O_4$	0.1	中性溶液
	F^-	10^{-1} ~ 10^{-3}	$AlCl_3$	1 ~ 3	在含有 50 倍过量的 NaCl 的 C_2H_5OH-水（3+7）~（1+1）中滴定，沉淀为 Na_3AlF_6
	Hg^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-2}	NaOH	1	假设用 $HgCl_2$ 溶液滴定 NaOH，准确度会改善
		10^{-4} ~ 10^{-6}	2×10^{-3} mo/L H_2S	0.5 ~ 5	pH = 3，CO_2 不存在
	I^-	10^{-1} ~ 10^{-4}	$AgNO_3$	0.2 ~ 1	在 2% NH_3 存在下滴定，阻止 Cl^- 和少量 Br^- 干扰
	K^+	5×10^{-3}	NaB（C_6H_5）$_4$	0.5	pH = 5 ~ 10
	Mg^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-2}	NaOH	1	
	Pb^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-4}	$Li_2C_2O_4$	0.2	中性溶液
			K_2Fe（CN）$_6$		
			Na_2CrO_4		
		10^{-4} ~ 10^{-6}	10^{-3} mol/L H_2S	1 ~ 5	中性溶液，CO_2 不存在
	SO_4^{2-}	10^{-1} ~ 10^{-4}	在 HAc-Ba（Ac）$_2$（1+99）	0.2 ~ 2	C_2H_5OH-H_2O（1+4），大量的 NO_3^- 干扰
	Se^{4+}	10^{-2} ~ 10^{-3} SeO_3^{2-}	Pb（NO_3）$_2$ 或 $AgNO_3$	0.5 ~ 1	中性溶液
		10^{-1} ~ 10^{-2} SeO_3^{2-}	Pb（NO_3）$_2$ 或 $AgNO_3$	0.5	C_2H_5OH-H_2O（1+1）
	Sr^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-2}	$Li_2C_2O_4$	1	中性溶液
	Tl^+	5×10^{-2}	Na_2CrO_4	0.2	中性溶液
	SCN^-	10^{-1} ~ 10^{-3}	$AgNO_3$	0.2 ~ 10	中性或微酸性溶液，滴定很稀溶液时应加入乙醇-水（9+1）
		10^{-1} ~ 10^{-3}	Hg（ClO_4）$_2$	0.1	中性溶液，有两个突跃，第二个突跃形成 Hg（SCN）$_2$ 给出更精密结果
	V^{5+}	10^{-2} ~ 5×10^{-3} VO_4^{3-}	Co（NH_3）$_6Cl_3$	1	中性溶液，沉淀组成［Co（NH_3）$_6$］［V_2O_7］
	Zn^{2+}	10^{-2} ~ 10^{-3}	NaOH	0.5	有两个突跃，第一个是对溶液中含的 H^+ 中和，第二个突跃为 Zn（OH）$_2$ 沉淀形成
络合反应	CN^-	10^{-1} ~ 10^{-3}	$AgNO_3$	0.2	中性溶液有两个突跃，第二个突跃（形成 Ag（CN）$_2^-$），给出更精密结果
	Cd^{2+}	10^{-1}	EDTA	0.5	Ac^- 缓冲液，pH = 5
	Co^{2+}	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^- 缓冲液，pH = 5
	Cu^{2+}	10^{-1} ~ 10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^- 缓冲液，pH = 5



续表 2.4-11

反应类型	被滴定的物质	浓度范围 /mol·L^{-1}	滴定剂	精密度（RSD）/%	条件
络合反应	Ni^{2+}	10^{-2}	在 C_2H_5OH 中的丁二酮肟	1	NH_3 缓冲液
	Pb^{2+}	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^- 缓冲液，pH = 5
	Sr^{2+}	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^- 缓冲液，pH = 10
	Zn^{2+}	10^{-2}	EDTA	0.2	Ac^- 缓冲液，pH = 5
氧化还原反应	As^{3+}	$10^{-4} \sim 10^{-5}$	C_2H_5OH 中的 I_2	3 ~ 12	稀 HCO_3^- 溶液中滴定，用光亮 Pt 电极
	Cr^{6+}	$10^{-3}CrO_7^{2-}$	Fe $(NH_4)_2$ $(SO_4)_2$	0.1	在 0.2 mol/L H_2SO_4 溶液中滴定
	Fe^{2+}	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	$K_2Cr_2O_7$	0.2	在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中滴定
		10^{-2}	$KMnO_4$	1	在 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液中滴定
	V^{3+}	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	$KMnO_4$	1	在稀 H_2SO_4 溶液中滴定

注：EDTA—乙二胺四乙酸及其盐

4　电位分析法

4.1　基本原理及测量装置

4.1.1　方法及原理

电位分析法是通过测量电极电位来测定电活性物质组分的活度（浓度）的方法。它利用电极电位与试液中待测组分活度之间存在着能斯特（Nernst）关系式进行定量分析。

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{RT}{nF}\ln\frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \tag{2.4-9}$$

或在 25℃，被测组分含量很低时

$$\varphi = \varphi^{\ominus} - \frac{0.059\,1}{n}\lg\frac{[Red]}{[Ox]} \tag{2.4-10}$$

式中，φ、$\varphi^{\ominus}$分别为电极电位和标准电极电位；R 为摩尔气体常数，8.314 3 J/（mol·K）；F 为法拉第常数，96 487 C/mol；T 为热力学温度，K；n 为反应的电子转移数；a_{Ox}、a_{Red}分别为电对的氧化态和还原态的活度；[Ox]、[Red] 分别为电对的氧化态和还原态的浓度。

电位分析法按原理分为直接电位法和电位滴定法两大类。前者指从能斯特方程式求得待测离子的浓度的方法；后者指根据滴定过程中电极电位变化来确定终点，从所消耗的滴定剂体积及其浓度来计算待测物质浓度的方法。

4.1.2　电极电位

电极与待测溶液接触，在平衡条件下界面所产生的相间电位差称为电极电位。单个电极电位的绝对值无法测得的。在实际测量中需将待测电极与参比电极组成原电池，测量该电池在某一温度下的电动势，即为该电极在该温度下的电极电位。所以在测出的电极电位值后面应注明相对的参比电极，如相对标准氢电极（vs.NHE）、相对饱和甘汞电极（vs.SCE）等。电极电位是个相对值。

依据国际纯化学与应用化学联合会（IUPAC）的规定，电极电位值统一以标准氢电极（NHE）作为标准，在任何温度下它的电极电位值为零。当组成的以氢电极为负极，待测电极为正极的电池进行测量时，若待测电极实际上进行的反应是还原反应，则电极电位值的符号为正值；若待测电极上实际进行的反应是氧化反应，则电极电位值的符号为负值。

由式（2.4-9）可知，当电极的半池反应的氧化态、还原态的活度都等于1，测得的电极电位即为标准电极电位（见第3章表 2.3-13）。对于某一特定介质，待测半池反应的氧化态、还原态的浓度都等于1，测得的电极电位称为式量电位（见第3章表 2.3-14）。化学式量电位不同于标准电极电位，其区别在于化学式量电位反映了实际电池体系的情况，包含了离子强度、络合效应、水解效应、pH、浓度代替活度等因素引起的影响。

4.1.3　电位的测量

电位测量的装置见图 2.4-4。用指示电极、参比电极与被测试液组成原电池。常用的参比电极有饱和甘汞电极（SCE）、银-氯化银电极，指示电极有金属基电极和膜电极。由于参比电极在测量过程中其电极电位实际上是不变的，因此，测得的电动势反映了指示电极电位。如对于电池（SCE ‖ 指示电极），测得的电动势 E，指示电极的电位可表达为以参比电极（SCE）为基准的电位值

$$\varphi = E(\text{vs.SCE}) \tag{2.4-11}$$

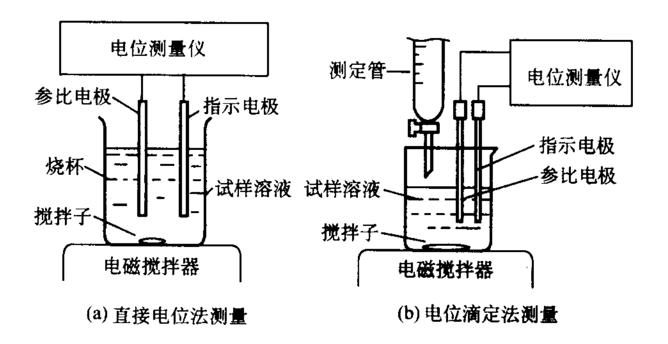


图 2.4-4　电位测量装置

电动势的测量应在电池电流接近于零的情况下进行。因此，不能使用普通的伏特计来测量，而是使用电位差计或高阻抗伏特计。高输入阻抗的伏特计的输入阻抗 R 要与被测电池的内阻 r（主要是测量电极的内阻）相匹配。要使测量获得较高准确度，如小于 0.1%，则必须使 $R/r > 10^3$。

4.1.4　参比电极

参比电极是指在电化学测量经常使用的条件下，它的电位实际上保持不变，用于观察、测量或控制测量电极电位的这一类电极。它与待测电极组成电池，通过测定电动势测得待测电极的电位，它的电位稳定与否对测定结果影响很大。

对参比电极的要求是电极电位稳定，重现性好，并且容易制备和使用。氢电极符合这一要求，是最重要的参比电极，它作为其他各种电极电位的原始相对标准。由于氢电极是一种气体电极，使用不便。在电分析化学测量中，经常使用的参比电极主要是甘汞电极和银-氯化银电极。

饱和甘汞电极的制备方法：取一支电极管洗净并烘干，在底部盛装约 1 mL 的汞（化学纯）。再取一支玻璃管，底部焊接一铂丝，铂丝接金属导线由管内引出。将玻璃管插入电

极管内，铂丝端全部浸入汞中。另外在小研钵中加入少量的甘汞和纯净的汞研磨混匀，加入饱和氯化钾溶液调成灰色糊状物。再把这糊状物平铺一层在电极管内汞面上（数毫米厚），然后向电极管内注入饱和氯化钾溶液静置一昼夜以上即可使用。在制备时要特别注意勿使甘汞的糊状物与汞相混，以免甘汞沾污铂丝，否则电位将不稳定。

商品甘汞电极一般可分为饱和甘汞电极（SCE），3.5、1、0.1 mol/L KCl 溶液甘汞电极。它们的电极电位见表 2.4-12，其中以饱和甘汞电极最常用。当温度大于 80℃时，甘汞电极电位就变得不稳定。

银-氯化银电极的常用制备方法为电镀法：清洗银丝表面油污（用丙酮，如果银丝上存有氯化银，则用氨水、蒸馏水仔细冲洗），然后以银丝为阳极，用铂丝做阴极，在 1 mol/L盐酸溶液中电镀 30 min，电流密度为 2 mA/cm^2，得 AgCl 镀层，用蒸馏水冲洗。制得的电极呈紫褐色，此电极可不带液体接界而直接使用。

若选用铂丝做基体，则先要在铂丝上镀银。铂丝镀银方法：配制镀银溶液（$AgNO_3$ 3 g，KI 60 g，浓氨水 7 mL，加水配成 100 mL 溶液），以待镀铂丝为阴极，另用一根铂丝作为阳极，电压 4 V，串联一个约 2 000 Ω 的可变电阻，用 10 mA/cm^2 电流密度镀 0.5 h 即可。镀好银的电极洗净，然后按上面同样方法再电镀一层氯化银。

在使用氯化钾为盐桥电解质情况下，按其浓度可分为 3.5、1、0.1 mol/L 的银-氯化银电极。银-氯化银电极电位较稳定，可稳定在 ±0.1 mV以内达几个星期，工作寿命可达几个月。它适用于高温溶液，最高可达 275℃。

另外，也有使用银－溴化银电极 Ag|AgBr（s），Br^- 及银－碘化银电极 Ag|AgI（s），I^-。

表 2.4-12　参比电极电位（vs. SHE）与温度的关系（含液接界电位）

温度/℃	甘汞				Ag-AgCl			Ag-AgBr	Ag-AgI
	KCl (0.1 mol/L)	KCl (1 mol/L)	KCl (3.5 mol/L)	饱和 KCl	KCl (1 mol/L)	KCl (3.5 mol/L)	饱和 KCl	KBr (1 mol/L)	KI (1 mol/L)
0	0.338 0	0.288 8		0.260 1	0.236 55			0.081 64	
5	0.337 7	0.287 6		0.256 8	0.234 13			0.079 94	0.147 17
10	0.337 4	0.286 4	0.255 6	0.253 6	0.231 42	0.215 2	0.213 8	0.078 04	0.148 10
15	0.337 1	0.285 2	—	0.250 3	0.228 57	0.211 7	0.208 9	0.075 94	0.149 25
20	0.336 8	0.284 0	0.252 0	0.247 1	0.225 57	0.208 2	0.204 0	0.073 79	0.150 67
25	0.336 5	0.282 8	0.250 1	0.243 8	0.222 34	0.206 4	0.198 9	0.071 29	0.152 30
30	0.336 2	0.281 6	0.248 1	0.240 5	0.219 04	0.200 9	0.193 9	0.068 74	0.154 01
35	0.335 9	0.280 4	—	0.237 3	0.215 65	0.197 1	0.188 7	0.066 04	0.155 91
40	0.335 6	0.279 2	0.243 9	0.234 0	0.212 08	0.193 3	0.183 5	0.063 02	0.157 92
45	0.335 3	0.278 0	—	0.230 8	0.208 35			0.059 97	
50	0.335 0	0.276 8		0.227 5	0.204 49			0.056 68	
55					0.200 56				
60				0.219 9	0.196 49				
70				0.212 4	0.187 82				
80				0.204 7	0.178 70				
90				0.196 7	0.169 50				
100				0.188 5					

4.2　离子选择性电极

4.2.1　结构与类型

离子选择性电极是具有普遍使用价值的测量活度的指示电极，它主要形式是膜电极，典型结构如图 2.4-5。全固态接触的电极具有制作简单，可倒置使用，便于用于生产过程和监控检测。

20 世纪 60 年代以来，离子选择性薄膜得到了很大的发展。按 IUPAC 推荐，以敏感膜材料为基础对离子选择性电极进行分类。

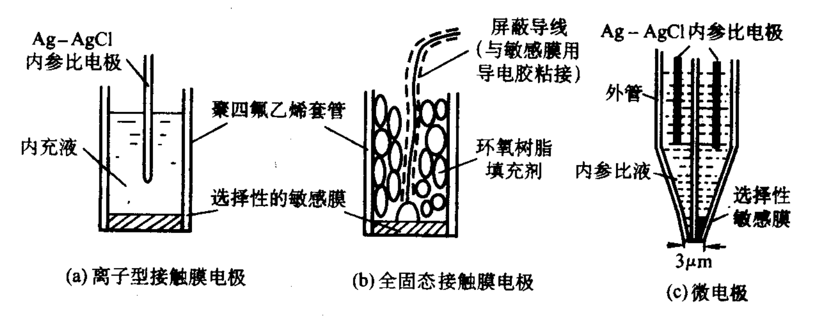


图 2.4-5　离子选择性电极结构

离子选择性电极（ISE）
- 原电极（基本电极）
  - 晶体膜电极
    - 均相膜电极
    - 非均相膜电极
  - 非晶体膜电极
    - 刚性基质膜电极
    - 流动载体膜电极
- 敏化离子选择电极（复合膜电极）
  - 气敏电极
  - 酶电极

原电极是指敏感膜直接与试液接触的离子选择电极。敏化离子选择性电极是以原电极为基础，利用复合膜界面敏化反应的这一类离子选择电极。

4.2.2　离子选择性电极的性能参数

以离子选择性电极的电位对响应离子活度的负对数作



图，所得的曲线称为校准曲线。这种响应变化服从能斯特方程，称为能斯特响应。校准曲线线性部分所对应得离子活度范围称为线性范围。

离子选择性电极除对某一特定离子（i）有响应外，溶液中的共存离子（j）对电极也有贡献。这时电极电位可写为

$$\varphi_{ISE} = k \pm \frac{RT}{nF}\ln\left[a_i + \sum K_{ij}^{pot} a_j^{ni/nj}\right] \qquad (2.4\text{-}12)$$

式中，n_i、n_j 分别为被测离子和共存干扰离子的电荷数；K_{ij}^{pot} 为选择性系数。

选择性系数愈小，表示离子 j 对被测离子 i 的干扰愈小；当测定正离子时第二项取 '+'，负离子取 '-'。

IUPAC 规定响应时间是指离子选择性电极和参比电极接触试液开始到电极电位变化达到稳定（1 mV 以内）所需要的时间。但这个定义因相差 1 mV 而引起相应的浓度相对误差的变化太大，一般采用达到稳定电位 95% 时所用的时间 t_{95} 更合适。

离子选择电极的内阻，主要是膜内阻，也包括内充液、内参比电极的内阻。不同类型的离子选择电极有不同的内阻，晶体膜在 $10^3 \sim 10^6\ \Omega$，PVC 膜在 $10^6 \sim 10^7\ \Omega$，流动载体膜在 $10^6 \sim 10^8\ \Omega$，玻璃膜在 $10^8\ \Omega$ 左右。电极内阻的大小直接影响对测量仪器输入阻抗的要求。

一些重要的膜电极性能见表 2.4-13、表 2.4-14、表 2.4-15 及表 2.4-16。离子选择电极的应用见表 2.4-17。

表 2.4-13 晶体膜电极性能

电极	膜材料	线性响应范围 /mol·L⁻¹	pH 适用范围	主要干扰离子（K_{ij}^{pot}）③
Ag^+	Ag_2S	$10^{-7} \sim 1$	2 ~ 11	Hg^{2+}①
Br^-	$AgBr + Ag_2S$	$10^{-6} \sim 1$	2 ~ 11	S^{2-}①，CN^-②，I^-②，$S_2O_3^{2-}$②，SCN^-（0.5），Cl^-（2.6×10^{-3}），CO_3^{2-}（10^{-3}）
Cd^{2+}	$CdS + Ag_2S$	$10^{-7} \sim 1$	3 ~ 10	Ag^+①，Hg^{2+}①，Cu^{2+}①；Pb^{2+}，Fe^{3+} 不能超过 Cd^{2+} 量
Cl^-	$AgCl + Ag_2S$	$10^{-5} \sim 1$	2 ~ 12	S2-①，CN^-②，I^-②，Br^-②；NH_4^+，NO_3^-（10^{-4}），HPO_4^{2-}（10^{-4}）
CN^-	AgI $AgCN + Ag_2S$	$10^{-6} \sim 1$	中式碱性	S^{2-}①，Hg^{2+}①，I^-（<10），CN^-，Br^-（2×10^{-4}），NH_4^+
Cu^{2+}	$CuS + Ag_2s$	$10^{-8} \sim 1$	3 ~ 5	Ag^+①，Hg^{2+}①，Bi^{3+}（1.137），Fe^{3+}（0.55），Cd^{2+}（0.316），Pb^{2+}（0.042），S^{2-}
F^-	$LaF_3 + PrF_3$（或 EuF_2）	$10^{-6} \sim 1$	5 ~ 7	OH^-，Al^{3+}，Fe^{3+}
Hg^{2+}	AgI	$10^{-6} \sim 1$	2 ~ 12	Ag^+①，Cl^-①，Br①，I^-①，CN^-①
I^-	$AgI + Ag_2S$	$10^{-8} \sim 1$	2 ~ 12	S^{2-}①，CN^-①，Ag^+①，Hg^{2+}①
Pb^{2+}	$PbS + Ag_2S$	$10^{-7} \sim 1$	3 ~ 6	Ag^+①，Hg^{2+}①，Cu^{2+}①，Fe^{3+}（2.7），Ni^{2+}（4×10^{-2}），Cd^{2+}
PO_4^{3-}	Mn 的磷酸盐（PVC）	$1 \sim 10^5$ μg/g	8.00 ± 0.05	CO_3^{2-}，CrO_4^{2-}，Pb^{2+}，SO_4^{2-}
S^{2-}	Ag_2S	$10^{-7} \sim 1$	2 ~ 12	Hg^{2+}①
SCN^-	$Ag\ SCN + Ag_2S$	$10^{-5} \sim 1$	0 ~ 14	S^{2-}①，I^-①，Br^-，NH_3，CN^-
SO_4^{2-}	$BaSO_4$（PVC）	$10 \sim 10^5$ μg/g	5.00 ± 0.05	CO_3^{2-}，CrO_4^{2-}，PO_4^{3-}，Pb^{2+}
Ni	丁二酮肟镍（PVC）	$10^{-5} \sim 10^{-1}$		Co^{2+}（1/200）
Al	8-羟基喹啉（PVC）			

① 表示该离子即使微量存在也干扰。
② 表示该离子仅能痕量存在。
③ $K_{ij}^{pot} < 10^{-5}$ 的干扰离子不列入本表。

表 2.4-14 玻璃膜组成

主要响应离子	玻璃膜组成（摩尔分数）						测定范围 /mol·L⁻¹	pH 范围	主要干扰离子（K_{ij}^{pot}）
	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	La_2O_3	SiO_2			
Ag^+	21.4		18			71	$5\times10^{-7} \sim 1$	4 ~ 8	选择次序，$Ag^+ > H^+ > Na^+ \gg K^+$，$Li^+ \gg Ca^+$，控制酸度提高选择性

续表 2.4-14

主要响应离子	玻璃膜组成（摩尔分数）						测定范围 /mol·L⁻¹	pH 范围	主要干扰离子（K_{ij}^{pot}）
	Na_2O	Li_2O	Al_2O_3	CaO	La_2O_3	SiO_2			
H^+	21.4			6.4		72.2		1~9	Na^+ （10^{-9}）
		18.2		9.6		72.2		1~13	Na^+ （1×10^{-12}）
		28			4	65		1~13	稳定到90℃
K^+	27		5			68	5×10^{-7}~1	7~13	Na^+ （5×10^{-2}）
Li^+	15		25			60	5×10^{-7}~1		Na^+ （0.3），K^+ （10^{-3}）
Na^+	11		18			71	5×10^{-7}~1	7~10	K^+ （3.3×10^{-3}，pH = 7 时），K^+ （3.6×10^{-4}，pH = 11 时），Ag^+ （500）
	10.4		22.6			67	5×10^{-7}~1		K^+ （10^{-5}）

表 2.4-15 流动载体膜（液膜）电极性能

电极	活性物质	载体电荷	测定范围 /mol·L⁻¹	pH 范围	主要干扰离子（K_{ij}^{pot}）
Ba^{2+}	四甘酰双［二（对辛基苯）胺］	中性	5×10^{-6}~10^{-1}	2~10	K^+ （0.32），Sr^{2+} （1.2×10^{-2}）
BF_4^-	三庚基十二烷基氟硼酸铵	正	10^{-5}~1	0~14	F^-，Br^-，NO_3^-，I^-，ClO_4^-，SCN^-
Ca^{2+}	二（正辛基苯基）磷酸钙溶于苯基磷酸二辛酯	负	10^{-5}~10^{-1}	5.5~11	Zn^{2+}，Mn^{2+}，Cu^{2+} （10^{-2}），Na^+，K^+，Mg^{2+} （4×10^{-3}），Fe^{2+} （3×10^{-1}），Ba^{2+}，Sr^{2+}，Pb^{2+} （10^{-2}）
$Ca^{2+}+Mg^{2+}$水硬度	二葵基磷酸钙溶于葵醇	负	10^{-5}~10^{-1}	2~12	Ni^{2+}，Zn^{2+}，Fe^{2+}，同上
ClO_4^-	邻二氮菲（Ⅱ）络离子	正	10^{-5}~10^{-1}	4~11	OH^-，SO_4^{2-}，Cl^-，F^-，Br^-，NO_3^-
K^+	4，4-二叔基乙苯并30冠-10（PVC膜）	中性	10^{-6}~1	3.5~10.5	Na^+ （2.5×10^{-3}），Li^+ （1×10^{-3}），NH_4^+ （8.5×10^{-2}），Ca^{2+}，Mg^{2+}，Ca^{2+}（均为 10^{-4}）
	缬氨酶素（液膜 orion）	中性	10^{-5}~1	2~11	Cs^+ （1.0），NH_4^+ （3×10^{-2}），Na^+ （10^{-2}）
	缬氨酶素（pvcphilips）	中性	10^{-6}~1	2~11	Cs^+ （0.38），NH_4^+ （10^{-2}），Na^+ （10^{-5}），SO_4^{2-} （2.5×10^{-2}）
Li^+	开链酰胺	中性	10^{-5}~10^{-1}		K^+，Cs^+
Na^+	三甘酰双苄苯胺	中性	10^{-4}~10^{-1}		K^+，Li^+，NH_4^+
	四甲氧苯基 24-冠醚-8	中性	10^{-5}~10^{-1}		K^+，Cs^+
NH_4^+	类放线菌素+甲基类放线菌素	中性	10^{-5}~10^{-1}		K^+ （0.1），Rb^+ （10^{-2}），Li^+，Na^+，Cs^+ （均为 10^{-3}）
NO_3^-	四（十二烷基）硝酸铵溶于邻硝基苯十二烷（醚）	正	10^{-5}~10^{-1}	2.5~10	NO_2^- （4×10^{-2}），Cl^- （4.9×10^{-3}），Ac^-，F^-，$H_2PO_4^-$，HPO_4^{3-} （均为 10^{-4}），Br^-，I^-，ClO_4^-

表 2.4-16 气敏电极的性能

电极	离子指示电极	中介溶液	化学反应平衡	检出限 /mol·L⁻¹	试液 pH	主要干扰离子
Cl_2	Cl^-	HSO_4^- 缓冲液	$Cl_2+H_2O \rightleftharpoons H^++Cl^-+ClO^-$	5×10^{-3}	<2	
CO_2	H^+	0.01 mol/L 的 $NaHCO_3$	$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H++HCO_3^-$	10^{-5}	<4	
HAc	H^+	0.1 mol/L 的 NaAc	$HAc \rightleftharpoons H^++Ac^-$	10^{-3}	<2	
HCN	Ag^+	KAg（CN）$_2$	$Ag(CN)_2^- \rightleftharpoons Ag^++2CN^-$	10^{-7}	<7	H_2S（用 Pb^{2+} 除去）

续表 2.4-16

电极	离子指示电极	中介溶液	化学反应平衡	检出限 /mol·L^{-1}	试液 pH	主要干扰离子
HF	F^-	1.0 mol/L H^+	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	10^{-3}	<2	
NH_3	H^+	0.01 mol/L NH_4Cl	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	10^{-6}	>11	挥发性胺
H_2S	S^{2-}	柠檬酸盐缓冲液，pH = 5	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	10^{-8}	<5	O_2（用抗坏血酸除去）
NO_2	H^+	0.02 mol/L $NaNO_2$	$2NO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NO_3^- + NO_2^-$	5×10^{-7}	<0.7 柠檬酸盐缓冲液	SO_2，CO_2（用 CrO_4^{2-} 除去）
SO_2	H^+	0.01 mol/L $NaHSO_3$，pH = 5	$SO_2 + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	10^{-6}	<0.7 HSO_4^- 缓冲液	Cl_2，NO_2（用 N_2H_4 破坏）HCl，HAc，HF 干扰

表 2.4-17 离子选择电极一些应用

电极	膜材料	分析对象	测定浓度 /mol·L^{-1}(pH 值)	干扰离子（K_{ij}^{pot}）
氟电极	LaF_3-PrF_3	测定水质，尿，血，骨灰，电镀液，水泥，炉渣，黄铁矿，磷矿，大理石等中的氟，测定有机物硅酸乙酯中 Si（Ⅳ）	$(1\sim5)\times10^{-7}$ (pH = 5 ~ 7)	Al^{3+}，Fe^{3+}，OH^-；常见阳、阴离子不干扰
氯电极	AgCl-Ag_2S	测定石油水质、土壤、铜锌电镀液，硅酸盐中微量 Cl^-	$(1\sim5)\times10^{-5}$ (pH = 2.0 ~ 12.0)	NO_3^- (1.5×10^{-5})，HPO_4^{2-} (1×10^{-4})，SO_4^{2-} (6.6×10^{-5})，CN^- (2×10^{-2})，Br^- (4)，I^- (200)；S^{2-}，NH^{4+}
	Hg_2Cl_2-橡胶-石墨	水中 Cl^-	2.2×10^{-6} (pH < 3)	NO_3^- (2.8×10^{-4})，SO_4^{2-} (5.5×10^{-4})，ClO_4^- (10^{-2})，SO_3^{2-} (8.7×10^{-1})，HSO_3^- (0.9)，Ac^- (5.3×10^{-2})，Br^- (1.6×10^{-2})
溴电极	AgBr-Ag_2S	测定光色玻璃中 Br^-	$(1\sim5)\times10^{-6}$ (pH = 2.0 ~ 11.0)	HPO_4^{2-} (1.6×10^{-4})，NO_3^- (3.8×10^{-4})，CO_3^{2-} (10^{-3})，SO_4^{2-} (1.5×10^{-4})，Cl^- (2.6×10^{-3})，I^- (2.6)，CN^- (2.6)，SCN^- (0.5)，$S_2O_3^{2-}$ (2.7)
氰电极	AgI	测定工业废水中氰化物	$10^{-2}\sim10^{-6}$ 中性或碱性	PO_4^{3-} (9×10^{-6})，NO_3^- (2×10^{-6})，SO_4^{2-} (4×10^{-6})，SO_3^{2-} (2×10^{-4})，F^- (4×10^{-7})，Cl^- (6×10^{-6})，Br^- (2×10^{-4})，I^- (2.0)；S^{2-}，Hg^{2+} 都干扰
硫电极	Ag_2S	测定工业废气中 S^{2-}，二氧化钛中 S^{2-}	$0.1\sim10^{-7}$ (pH = 2.0 ~ 12.0)	
银电极	Ag_2S	测定电影制片厂废水中 Ag^+	$1\sim10^{-6}$ (pH = 2.0 ~ 11.0)	要与硫电极分开使用
铜电极①	CuS-Ag_2S	测定镀铜液中 Cu^{2+}，废水中 Zn^{2+} 的电位滴定	$0.1\sim10^{-7}$ (pH = 3.0 ~ 5.0)	Pb^{2+} (0.042)，Cd^{2+} (0.316)，Fe^{3+} (0.55)，Bi^{3+} (1.137)，Hg^{2+} (5.7×10^{6})，Ag^+ (2.7×10^{7})；S^{2-} 干扰
镉电极	CdS-Ag_2S		$0.1\sim10^{-7}$ (pH = 3.0 ~ 10.0)	Hg^{2+}，Pb^{2+}，Ag^+，S^{2-} 干扰
铅电极	PbS-Ag_2S	废水中 SO_4^{2-}，Pb^{2+}	$(0.1\sim5)\times10^{-7}$ (pH = 3.0 ~ 6.0)	Mg^{2+} (4×10^{-6})，Ca^{2+} (5.5×10^{-6})，Sr^{2+} (4×10^{-6})，Ba^{2+} (1.6×10^{-6})，Co^{2+} (6.3×10^{-5})，Zn^{2+} (2×10^{-5})，Cd^{2+} (6×10^{-7})，Ni^{2+} (4×10^{-2})，Cu^{2+} (10^{-6})，Mn^{2+} (10^{-5})，Fe^{2+} (2.7×10^{-5})，Fe^{3+} (2.7)
硝酸根电极	季胺盐邻硝基苯十二烷醚液膜	测定水中 NO_3^-	$1\sim10^{-5}$ (pH = 2.5 ~ 10.0)	NO_2^- (4×10^{-2})，SO_4^{2-} $(<10^{-5})$，$S_2O_3^{2-}$ (2.1×10^{-4})，CO_3^{2-} (3.7×10^{-4})，Ac^- (2.7×10^{-4})，$H_2PO_4^-$ (2.9×10^{-4})，HPO_4^{2-} (1.4×10^{-4})，EDTA 二钠盐 (5.7×10^{-5})，柠檬酸根 (3.6×10^{-5})，酒石酸根 (1.3×10^{-5})，抗坏血酸根 (4.6×10^{-5})
氯电极	NR_4^+		$0.1\sim10^{-5}$ (pH = 2.0 ~ 11.0)	ClO_4^- (20)，I^- (10)，NO_3^-、Br^- (3)，SO_4^{2-} (0.2)，HCO_3^-、Ac^- (0.3)，F^- (0.1)
氨电极	0.01 mol/L NH_4Cl (pH > 11)，pH 电极为指示电极	测定废水、土壤中氨，有机氨	$0.1\sim10^{-5}$ (pH > 11)	具有特效性



续表 2.4-17

电极	膜材料	分析对象	测定浓度 /mol·L^{-1}(pH 值)	干扰离子（K_{ij}^{pot}）
氢氰酸电极	KAg（CN)$_2$，pH = 6.88，$KH_2PO_4^-$，Na_2HPO_4 缓冲液，银电极	测定废水中氰化物	10^{-3} ~ 10^{-6}（pH < 7）	具有特效性，S^{2-} 有干扰，加 Pb（Ac)$_2$ 除去
CO_2 电极	0.01 mol/L $NaHCO_3$，pH 玻璃电极	测定空气中 CO_2	0.1 ~ 10^{-5}（pH < 4）	具有特效性
SO_2 电极	0.1 或 0.01 mol/L $NaHSO_3$，pH 玻璃电极	测定水，空气中 SO_2	0.1 ~ 10^{-6}	具有特效性
NO_2 电极	0.02 mol/L $NaNO_2$ 柠檬酸盐缓冲液，pH 玻璃电极	测定水，空气中 NO_2	0.1 ~ 10^{-6}	具有特效性
Cl_2 电极	$NaHSO_4$ 缓冲液，pH 玻璃电极	测定空气中 Cl_2	(0.1 ~ 5) × 10^{-3}	具有特效性

① 铜电极干扰离子所用值为 K_{ji}^{pot}，为 K_{ij}^{pot} 的倒数。

4.3 pH 测定

4.3.1 pH 值的实用定义

用 pH 计测定溶液的 pH 值是用 pH 玻璃膜电极做指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，组成测量电池。由 pH 理论定义和能斯特方程式得到水溶液 pH 值的实用定义式，求得溶液 pH 值。有

$$pH = pH_S + \frac{E_S - E}{2.303RT/F} \tag{2.4-13}$$

式中，pH 为水溶液 pH 值；pH_S 为标准缓冲溶液的已知 pH 值；E 为测得水溶液的电动势；E_S 为测得标准缓冲溶液的电动势。

在使用 pH 计直读时，定位过程就是用标准缓冲溶液校准标准曲线的截距，温度校准是调整标准曲线的斜率，再用斜率调整钮使电极的实际响应斜率与理论斜率一致。通过这样的校正，pH 计上的显示值就符合标准曲线的要求，测定未知溶液时，pH 计就直接显示了未知液的 pH 值。

4.3.2 标准缓冲溶液

测定 pH 值的准确度首先决定于标准缓冲溶液的 pH_S 值的准确度，其次是受到残余液接界电位的限制。实际使用时，应使用标准缓冲溶液和待测试液的组成尽可能接近，并使用这盐桥，尽可能地降低液接界电位，提高测量 pH 值的准确度。一般这两个因素使测量绝对准确度约在 ± 0.02 pH 单位左右。

标准缓冲溶液的 pH_S 值，一般以美国国家标准局（NBS）和英国 pH 标准（BS）为参考。1981 年 IUPAC 分析化学部电分析化学委员会和物理化学部电化学委员会的联席会议通过一个新的标准，它同时包括 NBS 标准和 BS 标准的内容。1983 年又以这两个委员会的名义正式公布了"pH 的定义，标准参考值，pH 的测量及有关术语"的文件。IUPAC 推荐的标准缓冲溶液的 pH_S 值见表 2.4-18，它规定 NBS 标准中的 7 个一级标准（包括邻苯二甲酸氢钾）为一级参考标准，把 BS 标准中的二级标准定为工作 pH 标准，文件并规定报道 pH 值时应注明所采用的标准。这些值都是在无液界的电池中测得的。

配制标准缓冲溶液时，要求使用纯度高的试剂，若不纯，一般可用纯水重结晶精制，受潮的试剂必须进行干燥处理。纯水可以是重蒸馏水或经离子交换树脂处理过的水，水要煮沸除去 CO_2，其电导率要小于 5×10^{-6} S/cm（25℃）。标准缓冲溶液对试剂的要求见表 2.4-19。

表 2.4-18　IUPAC 推荐的标准缓冲溶液的 pH_S 值

缓冲溶液	S	PS	S	PS	PS RVS	S	S	PS	PS	PS	PS
温度 /℃	草酸三氢钾 (0.05 mol/L)	酒石酸氢钾 (25℃饱和)	酒石酸氢钾 (0.01 mol/L)	柠檬酸二氢钾 (0.05 mol/L)	邻苯二甲酸氢钾 (0.05 mol/L)	醋酸 (0.1 mol/L) + 醋酸钠 (0.1 mol/L)	醋酸 (0.01 mol/L) + 醋酸钠 (0.01 mol/L)	磷酸二氢钾 (0.025 mol/L) 磷酸氢二钠 (0.025 mol/L)	磷酸二氢钾 (0.008 695 mol/L) 磷酸氢二钠 (0.030 43 mol/L)	硼砂 (0.01 mol/L)	碳酸氢钠 (0.025 mol/L) 碳酸钠 (0.025 mol/L)
0			3.711	3.863	4.000	4.683	4.737	6.984	7.534	9.464	10.317
5			3.691	3.840	3.998	4.673	4.730	6.954	7.500	9.395	10.245
10	1.670		3.672	3.820	3.997	4.665	4.725	6.923	7.472	9.332	10.179
15	1.672		3.656	3.802	3.998	4.656	4.722	6.900	7.448	9.276	10.118
20	1.675		3.647	3.788	4.001	4.656	4.720	6.881	7.429	9.225	10.062
25	1.679	3.557	3.637	3.773	4.005	4.654	4.720	6.865	7.413	9.180	10.012
30	1.683	3.552	3.633	3.766	4.011	4.654	4.722	6.853	7.400	9.139	9.966
35		3.549	3.630	3.759	4.018			6.844	7.389	9.102	9.926
37	1.691	3.548		3.756	4.022			6.841	7.386	9.088	9.910
40	1.694	3.547	3.630	3.754	4.027	4.660	4.730	6.838	7.380	9.068	9.889
50	1.707	3.549	3.640	3.749	4.050	4.675	4.745	6.833	7.367	9.011	9.828
60	1.723	3.560	3.654		4.080	4.684	4.768	6.836		8.962	
70	1.743	3.580			4.116			6.845		8.921	
80	1.766	3.610			4.159			6.859		8.884	
90	1.792	3.650			4.21			6.876		8.850	
95	1.806	3.674			4.24			6.886		8.833	

注：S 为次级标准缓冲溶液，PS 为主要标准缓冲溶液，RVS 为参比值标准。



表 2.4-19　标准缓冲溶液对试剂的要求

试剂名称	分子式	精制方法	备　注
草酸三氢钾	$KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$	若纯度不够，用蒸馏水重结晶精制，晶体在 10℃析出，58℃干燥备用。	室温时相当稳定，超过 60℃失水
酒石酸氢钾	$KHC_4H_4O_6$	用蒸馏水重结晶，25℃恒温装置配成饱和溶液，使用时除去未溶固体，否则产生误差	长期备用，需加百里酚防霉
邻苯二甲酸氢钾	$KHC_8H_4O_4$	如需精制，20℃以上析出无结晶水的晶体，110℃干燥至质量恒定后使用	
磷酸盐	KH_2PO_4	蒸馏水重结晶精制，110℃干燥后使用	
	Na_2HPO_4	从水中析出的晶体为 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$，先在空气中干燥成 $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$，再在 130℃干燥后使用	易吸水，使用前，应在 110～130℃干燥 2 h，迅速称量
硼砂	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	用蒸馏水重结晶，为保证有 10 个结晶水，应在 60℃以下析出晶体，晶体用冰冷过的水、乙醇和乙醚洗涤，空气中干燥	为了使晶体具有一定的组成可与饱和溴化钙溶液共同放在密闭器皿中贮存
碳酸盐	Na_2CO_3	标准级碳酸钠在 250℃干燥 90 min，在有氯化钙干燥剂的密闭容器内保存	进行库仑分析，Na_2CO_3 含量在 99.97%
	$NaHCO_3$	试剂级碳酸氢钠放在分子筛干燥剂的密闭容器内，室温下干燥两天	进行库仑分析，$NaHCO_3$ 含量在 99.95%
氢氧化钙	$Ca(OH)_2$	在准确的工作中，于 1 000℃锻烧碳酸钙，得氧化钙。将氧化钙或氢氧化钙溶于 25℃的水，振摇数分钟，将固体过滤，所得溶液备用	
柠檬酸二氢钾	$KH_2C_6H_5O_7$	1 mol 无水细粒柠檬酸，溶于 80 mL 的热水，用已在 205℃干燥过的试剂级无水碳酸钾中和，进行重结晶	重结晶进行库仑分析含量在 99.999%

4.4　直接电位法的应用

直接电位法是一种简便而快速的分析方法。电极电位与被测物质浓度之间的能斯特方程式（2.4-10）是定量分析的基本关系式。测量时，用离子选择电极和参比电极浸入试液中构成测量电池，测得电动势。由于接液电位的存在，膜电极的不对称电位存在，以及活度系数难以计算，一般不能通过测得电池电动势直接利用式（2.4-10）计算获得试液中被测离子的浓度。而是使用即间接的方法来计算未知试样中待测组分含量。

在实际工作中，通过使用同一套测量仪器，在测试溶液中加入总离子强度调节液，用系列标准试样溶液（被测离子的浓度已知）测量电动势，得到电动势对试液被测离子的浓度的函数关系的拟合方程

$$E = K + S\lg c_{M^{n+}} \qquad (2.4\text{-}14)$$

式中，E 为电动势变量；K 为拟合方程截距；S 为拟合方程斜率；$c_{M^{n+}}$ 为被测 M^{n+} 的浓度变量。

再在相同实验条件下，测量未知试液的电动势，由拟合方程计算未知试样中待测组分含量。

4.5　电位滴定法的应用

电位滴定法就是以电极电位变化指示滴定终点的容量分析法。它克服了一般容量分析中，往往由于测量试液的混浊、有色或缺乏合适的指示剂，而无法确定终点的弊病。它的应用有酸碱滴定、氧化还原滴定、沉淀滴定和络合滴定。

电位滴定时，在被滴定的溶液中插入指示电极和参比电极，组成电化学池，测量滴定过程中电动势的变化，以电动势的突跃来确定滴定终点。滴定过程中，由于被测离子与滴定剂发生化学反应，使对指示电极有响应的离子活度发生变化，引起了电极电位的变化。在达到滴定终点前后，溶液中响应离子活度的连续变化，可以达到几个数量级，电极电位将发生突跃。其基本装置如图 2.4-4b 所示。要使电位滴定

方法获得成功，指示电极的选择极为重要。不同类型的滴定应选用不同的指示电极。

4.5.1 滴定终点的确定方法

1）由电位滴定曲线确定　电位滴定的终点可以通过图解法从电位滴定曲线，即指示电极电位或电池电动势（E）对滴定剂体积（V）所做的图上确定。如果滴定曲线对称，而且电位突跃部分陡直，可直接从电位突跃的中点来确定滴定终点。如果滴定曲线的电位突跃不陡又不对称，可以将滴定曲线进行微分处理，得一次微商曲线，由 $\Delta E/\Delta V \sim V$ 做图确定，峰尖的极值处为滴定终点。在实际测绘时，由于滴加体积不是连续的，用离散的数据绘制滴定的一次微商曲线，会产生较大的偏差，而将其作二次微分处理，以二次微商等于零的这一点为滴定终点更为准确。它可由二次微商曲线，即由 $\Delta E^2/\Delta^2 V \sim V$ 作图确定滴定终点。

现在有计算机控制的自动电位滴定仪可在 $\Delta E/\Delta V$ 的极大处或在 $\Delta E^2/\Delta^2 V$ 的零处为自动停止滴定，并能显示和打印测试结果。

2）预设电位法　利用平衡常数通过理论计算或用待测物的标准溶液经实验测出终点电位。将此电位作为预设终点电位。当滴定到达这一预定电位时即停止滴定。

表 2.4-20　格氏函数

反应类型	格氏函数		备注
	a 酸的一边	*b* 碱的一边	
酸碱滴定 1）强酸—强碱 2）一元弱酸—强碱 3）强酸——元弱碱	$(V_0+V)\times 10^{-pH}$ $V\times 10^{-pH}$ $(V^0+V)\times 10^{-pH}$	$(V_0+V)\times 10^{pH}$ $(V_0+V)\times 10^{pH}$ $V\times 10^{pH}$	$-$pH 可换成 E/S pH 可换成 $-E/S$
	a 计量点前	*b* 计量点后	
沉淀滴定 $xA+yB=A_xB_y$ 1）电极响应于被测物 A 2）电极响应于滴定剂 B	$(V_0+V)\times 10^{E/S}$ $(V_0+V)\times 10^{-yExS}$	$(V_0+V)\times 10^{-xE/yS}$ $(V_0+V)\times 10^{E/S}$	E/S 可换成 $-$pA E/S 可换成 $-$pB
络合滴定 $xA+yB=A_xB_y$ 1）电极响应于被测物 A 2）电极响应于滴定剂 B	$(V_0+V)\times 10^{E/S}$ $(V_0+V)^{1-1/x}\times V^{1/x}\times 10^{-yE/xS}$	$(V_0+V)^{1-1/y}\times 10^{-xE/yS}$ $(V_0+V)\times 10^{E/S}$	E/S 可换成 $-$pA E/S 可换成 $-$pB
氧化还原滴定 反应 n_BA+n_AB 1）被测物 A 氧化 2）被测物 B 氧化	$V\times 10^{-n}A^{E/S}$ $V\times 10^{n}A^{E/S}$	$10^{n}B^{E/S}$ $10^{-n}B^{E/S}$	E/S 可换成 $-$pA E/S 可换成 $-$pB

3）格氏作图法　1952 年 G..Gran 推导出适合各类滴定的函数，称格氏函数（表 2.4-20）。此函数是 E 的反对数，即是被测离子或滴定剂的浓度。用格氏函数对加入滴定剂的体积（V）做图，得一直线，称为格氏图。把直线外推交于横轴，交点的体积就是滴定终点的体积（V_e）。格氏作图使电位滴定的对数作图线性化。可避免化学计量点附近因电位达到平衡慢，使滴定速度减慢，以及由于反应平衡常数较小而突跃不明显，难于确定终点的问题，从而提高了测量的准确度。

4.5.2 电位滴定类型

1）酸碱滴定　它是以酸碱中和反应为基础，滴定时应选用对氢离子活度有响应的 pH 玻璃电极为指示电极。用电位法时，滴定终点有 0.2pH 变化，就能反映出来。因而它在弱酸弱碱、多元酸（碱）及混合酸（碱）滴定中很有意义。

在非水体系的酸碱滴定中，可使用 pH 玻璃电极和甘汞电极组成的测量系统。使用的盐桥要用 KCl 饱和的乙醇溶液代替 KCl 饱和的水溶液，并择适当介电常数的溶剂。

2）沉淀滴定　根据不同的沉淀反应选用不同的指示电极。如用 $AgNO_3$ 滴定 Cl^-、Br^-、I^- 等时，可以用银电极做指示电极。又如用 $Fe(CN)_6^{4-}$ 滴定 Zn^{2+}、Cd^{2+} 等时，生成相应的亚铁氰化物复盐沉淀，可以选用 Pt 电极，并在被滴定溶液中加入少量 $Fe(CN)_6^{3-}$，组成 Pt | $Fe(CN)_6^{3-}$，$Fe(CN)_6^{4-}$ 氧化还原电极作为上述沉淀反应的指示电极。事先加入的 $Fe(CN)_6^{3-}$ 不会与 Zn^{2+}、Cd^{2+} 生成沉淀而影响滴定。

3）氧化还原滴定　一般以惰性金属，如 Pt 作为指示电极。由它来显示被滴定溶液中氧化还原体系中的平衡电位。

4）络合滴定　根据不同的络合反应采用不同的指示电极。如用 EDTA 作滴定剂进行络合滴定时，可用 Hg|Hg-EDTA 电极作为指示电极，当 EDTA 与被测离子形成 M-EDTA 络合物后，便形成了能指示金属离子浓度的第三类电极

$$Hg|Hg\text{-}EDTA,\ M\text{-}EDTA,\ M^{n+}$$

若上述 EDTA 滴定的是 Ca^{2+}，那么也可选用钙离子选择性电极作为指示电极。

无机离子电位滴定法的一些应用见表 2.4-21。



表 2.4-21　电位滴定法的一些应用

测定组分	样品	滴定剂	指示电极	滴定类型	条件及说明
Ag^+	金基和银基合金	KI，NaCl	Ag	沉淀	0.1 mol/L HNO_3，EDTA 存在，+0.102 V
		硫代乙酰胺	Ag	沉淀	pH = 5，百里酚存在
	铝合金	CNS^-，CN^-	CNS^-，CN^-	沉淀	pH = 5，+0.270
Al^{3+}	金属表面处理剂	NaF	F^-	离子选择电极	pH = 5，乙醇存在
	铜矿，土壤	EDTA	Cu^{2+}	离子选择电极	加过量 EDTA，用 Cu^{2+} 标准液反滴定
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 1～2，加过量 EDTA，用 Zn^{2+} 回滴
As^{3+}		Ce^{4+}	Pt	氧化还原	4 mol/L HCl，ΔE_{max}
Au^{3+}		抗坏血酸	Pt	氧化还原	pH = 1.6～3，50℃，ΔE_{max}
Ba^{2+}		K_2CrO_4	Pt	沉淀	乙醇-水（3+7）做溶剂，70℃滴定
		SO_4^{2-}	$BaSO_4$ 膜电极		
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 9.5～10
		$Cr_2O_7^{2-}$	Ba^{2+}	离子选择电极	
	工业废水	$NaB(C_6H_5)_4$（四苯硼钠）	四苯硼钠	离子选择电极	聚乙醇存在
Bi		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 1.5，用 NH_4NO_3 作盐桥
Br^-		EDTA + $ZnCl_2$	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4～5.5，加过量 EDTA，用 Zn^{2+} 回滴
		Cu^{2+}	Cu^{2+}	离子选择电极	pH = 4.6，EDTA 存在
		Ag^+	Ag	沉淀	0.01 mol/L HNO_3，+0.195 V
		$Hg_2(NO_3)_2$	Hg 池或镀汞金丝	沉淀	试剂配成酸性溶液
		MnO_4^-	Pt	氧化还原	加 KCN（100 g/L），浓硫酸，ΔE_{max}
		NaClO	Pt	氧化还原	pH = 9～10，50～60℃
Br^-，I^-，Cl^-	水	$AgNO_3$	Ag	沉淀	连续滴定
Ca^{2+}		$C_2O_4^{2-}$	Ag|$Ag_2C_2O_4$，CaC_2O_4，Ca^{2+}	沉淀	
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 8～9
		EDTA	Ca^{2+}	离子选择电极	pH = 9～10
Cd^{2+}		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6
		三乙基四胺或三乙基亚胺	Hg|Hg^{2+}-三乙基四胺	络合	pH = 10，1 滴 Hg^{2+}-螯合盐
Cd^{2+}，Co^{2+}，Cu^{2+}，Ni^{2+}		EDTA	Pb^{2+}	离子选择电极	连续滴定
Ce^{2+}		$K_4[Fe(CN)_6]$ 或 $KMnO_4$	Pt	氧化还原	加足量的 4 mol/L K_2CO_3，+0.04 V
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 9.5～10，加过量 EDTA，用 Zn^{2+} 回滴
Cl^-	镀铜液	Ag^+	Ag	沉淀	0.01 mol/L HNO_3，+0.270 V
	水质中	Ag^+	Ag	沉淀	丙酮（9+1）或 1，4-二氧六环，+0.250 V
	铜中	$AgNO_3$	Cl^-	离子选择电极	
Cl^-，Ag^+	超导材料	$AgNO_3$	I^-	离子选择电极	
CN^-		$H_2C_2O_4$ 或 $FeSO_4$	Pt	氧化还原	100 mg/L KOH，$KMnO_4$ 存在，Cu^{2+} 催化
		NaBrO	Pt	氧化还原	弱碱性介质
ClO_4^-		Ag^+	Ag	沉淀	在样品中加 Al，Ti，熔融分解出 Cl^-



续表 2.4-21

测定组分	样品	滴定剂	指示电极	滴定类型	条件及说明
Co^{2+}		$FeSO_4$	Pt	氧化还原	碱性，$NaBrO_3$ 氧化试液，加过量 $FeSO_4$，反应后酸化，再加过量 $K_2Cr_2O_7$，最后用 $FeSO_4$ 回滴
		$CoSO_4$	Pt	氧化还原	弱碱性，加过量 K_3［Fe（CN)$_6$］标准液，再加过量 $K_2Cr_2O_7$，然后用 Co^{2+} 标准液回滴
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 8 ~ 10
		EDTA	Na^+	络合	pH = 6.5 ~ 10，Li-EDTA 存在
Cr^{3+}		$KMnO_4$	Pt	氧化还原	0.8 ~ 1.5 mol/L NaOH
		K_3［Fe（CN)$_6$］	Pt	氧化还原	NaOH，Tl_2SO_4 催化
		Zn（Ⅱ）	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4 ~ 8，EDTA 存在（加过量 EDTA，Zn 回滴）
Cr^{6+}		Na_3AsO_3，Ti^{3+} 或 Fe^{2+}	Pt	氧化还原	分别在 H_2SO_4（1+4），（1+9）和（1+17）
$Cr_2O_7^{2-}$	钢中铬	As^{3+}	Pt	氧化还原	H_2SO_4（1+4）
Cu^{2+}	锡基合金	$CrSO_4$	Hg	氧化还原	5 mol/L HCl，用 CO_2 除去空气，-0.1 V
		$SnCl_2$	Hg	氧化还原	3 mol/L HCl，NaBr 存在，电解产生试剂进行滴定，CO_2 除氧气
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6，接近终点要慢
Cu^{2+}	催化剂	EDTA	钨电极	离子选择电极	V，Fe 用 H_2O_2，NaF 掩蔽
F^-	表面处理剂	Al^{3+}	F^-	离子选择电极	pH = 3.8
		La（NO_3)$_3$	F^-	离子选择电极	0.1 mol/L 溶液时终点突跃 120 mV，与计算终点良好一致
Fe^{2+}		$KMnO_4$	Pt	氧化还原	0.2 ~ 1 mol/L H_2SO_4，H_3PO_4 存在能改善突跃，+1.09 V
		$K_2Cr_2O_7$	Pt	氧化还原	0.5 mol/L H_2SO_4
		Ce（SO_4)$_2$	Pt	氧化还原	1 mol/L H_2SO_4，+0.95 V
Fe（CN)$_6^{3+}$		Ag^+	Ag	沉淀	有两个电位突跃
		$K_2Cr_2O_7$	Pt	氧化还原	HCl（7+93），50℃
Ga		EDTA 和 Zn^{2+}	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6，加过量 EDTA，用 Zn^{2+} 标准液回滴
Hf		EDTA 和 Cu^{2+}	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4，加过量 EDTA，用 Cu^{2+} 标准液回滴
Hg^{2+}		EDTA	Hg	络合	pH = 4.6，不必加 Hg^{2+}-EDTA
I^-	水	Ag^+	Ag	沉淀	0.01 mol/L HNO_3，+0.102 V
		$KMnO_4$	Pt	氧化还原	0.1 ~ 0.25 mol/L H_2SO_4
In		EDTA 和 Zn^{2+}	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6，加过量 EDTA，用 Zn^{2+} 标准液回滴
K^+	水样	$AgNO_3$	Ag	沉淀	pH = 4.5，用 Na［B（C_6H_5)$_4$］沉淀，过滤，反滴定过量 Na［B（C_6H_5)$_4$］
		Na［B（C_6H_5)$_4$］ Zn（SiF_6）	四苯硼电极	离子选择电极	测定水-甲醇溶剂中 2 ~ 160 mg K^+ 相对误差 0.1%，Ca，Mg，Al 由于与 F 反应而干扰
Mg^{2+}		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 8 ~ 10
			Ca^{2+}	离子选择电极	pH = 9.7
			石墨，Ag-Hg 齐	络合	NaOH
Mn^{2+}		Fe^{2+}	Pt	氧化还原	加 HNO_3，再加 AgO，Mn^{2+} 变成 MnO_2（黑色出现），用 Fe^{2+} 标准液滴定，第二转折点
		K_3［Fe（CN)$_6$］	Pt	氧化还原	1.5 ~ 2 mol/L NaOH
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6



续表 2.4-21

测定组分	样品	滴定剂	指示电极	滴定类型	条件及说明
Ni^{2+}		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 8 ~ 10
NO_3^-		Cr^{2+}	Pt	氧化还原	加 $Ti(SO_4)_2$，含 0.5 mol/L H_2SO_4，加热至 50℃，用 N_2 除去溶液中空气，在加入过量的 $CrSO_4$ 标准液，放置后，加入过量的 Fe^{3+} 标准液（除去空气），最后用 $CrSO_4$ 标准液回滴
PO_4^{3-}		Ag^+	Ag	沉淀	
Pb^{2+}		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6
	钢铁合金	$Na[B(C_6H_5)_4]$	$B(C_6H_5)_4^-$	离子选择电极	
	铅丹	EDTA	Pb^{2+}	离子选择电极	
Pd	贵金属合金催化剂	KI	Ag-AgI	离子选择电极	
Pt^{4+}		Sn^{2+}	Pt	氧化还原	电解 $SnCl_4$ 溶液（含 NaBr，HCl，除去空气）产生 Sn^{2+} 进行滴定
S^{2-}		Ag^+	Ag	沉淀	
		$HgCl_2$	Hg	沉淀	在浓 NaOH 中，或电解产生 Hg^{2+} 滴定 S^{2-}
		I^-	I^-	离子选择电极	pH = 2，I_2 存在
Sb		$KBrO_3$	Pt	氧化还原	加 HCl（5 + 95）和过量的 Ti^{3+} 标准液，再加 30 g/L $CuSO_4$，用 $KBrO_3$ 滴定
SCN^-		$Hg(NO_3)_2$ 或 $Hg(ClO_4)_2$	Hg	沉淀	
		Ag^+	Ag	沉淀	
Sc		EDTA 和 Zn^{2+}	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 9.5 ~ 10，加过量 EDTA，用 Zn^{2+} 标准液回滴
Sn^{2+}		H_2O_2	Pt	氧化还原	HCl
		$Pb(Ac)_4$	Pt	氧化还原	0.12 ~ 2 mol/L H_2SO_4
Sr		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 8 ~ 10
Th		EDTA 和 Cu^{2+} 标准液	Hg|Hg-EDTA	络合	加过量 EDTA，pH4，用 Cu^{2+} 标准液回滴
Ti		EDTA 和 Zn^{2+} 标准液	Hg|Hg-EDTA	络合	加过量 EDTA，pH4，用 Zn^{2+} 标准液回滴（迅速）
Ti^{4+}		Cr^{2+}	Hg	氧化还原	2 mol/L H_2SO_4，用 CO_2 除去空气
U^{4+}		$KMnO_4$	Pt	氧化还原	H_2SO_4，用 CO_2 除去空气
		$K_3[Fe(CN)_6]$	Pt	氧化还原	$NaHCO_3$
		Ti^{3+}	Pt	氧化还原	酸性溶液，50℃，Fe^{2+} 存在
V		$KMnO_4$	Pt	氧化还原	1 mol/L H_2SO_4，在 Jones 还原器中还原，3 个转折点（$V^{2+} \to V^{3+} \to V^{4+} \to V^{5+}$），+0.05，+0.04，+1.1 V
		EDTA	Pt	络合	pH = 3.9
W		孔雀绿	孔雀绿电极	离子选择电极	
Zn^{2+}		$K_4[Fe(CN)_6]$	Pt	沉淀	pH = 2 ~ 3，加 3 滴 10 g/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$，沉淀形式：$K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$
		EDTA	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 4.6
		三乙基四胺 四乙基五胺	Hg|Hg-EDTA	络合	pH = 8
		EDTA	Cu^{2+}	离子选择电极	pH = 4.75，Cu-EDTA 存在
Zr		EDTA 和 Cu^{2+} 标准液	Hg|Hg-EDTA	络合	加过量 EDTA，pH = 4，用 Cu^{2+} 标准液回滴

5 极谱法及伏安法

极谱法及伏安法是一种特殊形式的电解方法，它是在小面积的工作电极上，形成浓差极化，以获得的电流-电压曲线进行分析的方法。工作电极使用表面周期性地或不断地进行更新的液态电极，如滴汞电极等的一类方法，称为极谱法；而把使用静止的或固体的电极，如悬汞电极、铂电极、石墨电极等作工作电极的方法，称为伏安法。

极谱法及伏安法可用于在电极上发生氧化或还原的溶液组分的检测。在极谱法及伏安法中，通过浸入溶液中的工作电极，将电位施加到电极上。施加的电位在一定的范围内扫描，获得伏安曲线。当电位扫描到某一特定值时，溶液中的某一组分就会在电极上发生氧化或还原反应，此时，电极回路流过电流，该电位称为该组分的特征电位，所获电流与组分的浓度成正比。

按施加电位的方式和电极反应机理的不同，极谱法及伏安法有许多不同的具体方法，这里将重点介绍应用较广的线性电位扫描伏安法、脉冲极谱法、溶出伏安法和极谱催化。

伏安分析技术的灵敏高，它可用于 ng 级甚至 pg 级的无机及有机组分的常规分析，而且分析速度快。可以通过适当的化学处理使一些非电活性的基团也具有电化学活性，以扩大测量范围。

5.1 极谱分析及伏安分析测量

5.1.1 三电极系统电位仪

电位仪是既可控制电极上的电位，又可测量流过电极电流的装置。它由加电压装置和电解池构成。图 2.4-6 给出了三电极系统电位仪的工作线路图。电解池由三电极组成，它包括工作电极（又称为指示电极）、参比电极和对电极（又称为辅助电极）。

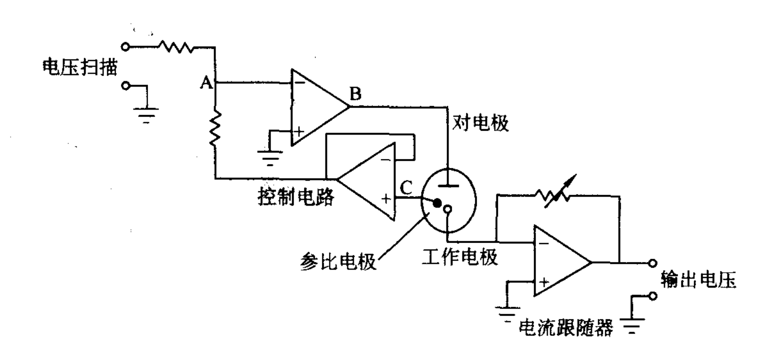


图 2.4-6 三电极系统电位仪的工作线路示意图

外加电压加在工作电极（如滴汞电极等）和辅助电极（如 Pt）之间，当外加电压足够大时，回路中通过电解电流。

由电解电流 i 与工作电极的电位 φ_w 值绘制得到伏安曲线。i 很容易由工作电极与辅助电极构成的电路得到，困难的是如何准确地测量 φ_w。为此，电解池中放置第三电极，即参比电极（如饱和甘汞电极，Ag/AgCl 电极），组成由参比电极与工作电极构成的电位监测回路。此回路阻抗甚高，所流过的电流可以忽略不计。显然，监测回路可以随时显示出电解过程中工作电极（相对于参比电极）的电位 φ_w。

在现代伏安仪中，通常使 φ_w 以一定速度变化，即等速扫描，并要求外加电压也是同步线性变化。由运算放大器构成的实际电路，使 φ_w 等速扫描，工作电极电位 φ_w 的微小漂移，通过控制电路系统，以适当的方式反馈给外加电压扫描器，达到以上目的。

5.1.2 工作电极

1）滴汞电极　其结构如图 2.4-7。汞从毛细管中以 3～5 s的周期长大下落，流量在 1～3 mg/s。使用滴汞电极作为工作电极，有重现性好，氢超电势大（1.2 V），生成汞齐能降低金属分解电位等优点。然而由于汞的毒性危害人体健康，在实际应用中已很少采用。

静态汞滴电极（SMDE）与滴汞电极有相似的结构，所不同的是 SMDE 通过一个阀门在毛细管尖端得到一静态汞滴，为了实现同步测量，汞滴周期性地进行更换，使用定期的快速敲击毛细管实现。悬汞电极（HMDE）是一个广泛用于定量分析的静止电极，汞滴的大小可由计算机控制生成。

2）固体电极　固体电极一般有铂电极、金电极和玻碳电极。玻碳电极可检测电极上发生的氧化反应，特别适用于在线分析，或用作液相色谱检测器。

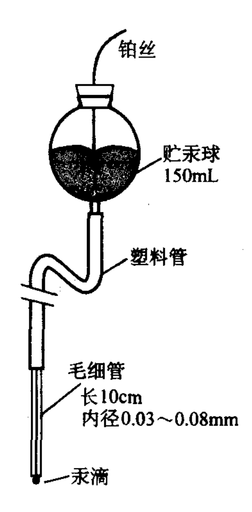


图 2.4-7 滴汞电极

3）旋转圆盘电极　把铂丝、金丝或玻碳密封于绝缘材料中，再把垂直于轴体的尖端平面抛光，即制成了圆盘电极。它最基本的用途是用于痕量分析及电极过程动力学研究中，也用于溶出伏安法的测定。

4）汞膜电极　在玻碳电极表面镀上一层汞膜就可制成汞膜电极，它可用于浓度低于 10^{-7} mol/L 的样品分析，但主要用于高灵敏度的溶出分析及作为液相色谱的电流检测器。

5.1.3 溶液除氧

极谱法测量前，一般需向溶液中通高纯氮气 10～15 min，以除去氧气。为了不影响试液的浓度，氮气要用溶

剂蒸气进行预饱和，实验过程中应停止通氮气，但试液要保持在氮气氛中。

5.2　经典极谱法的基本原理

在经典极谱中，施加直流扫描电位于两个电极上，一个是表面积小而易极化的滴汞电极，另一个是表面积大但电位保持恒定的汞池电极。电活性物质通过电迁移、对流、扩散到达电极表面而还原。测量时，电迁移可以通过加入一些钾盐或四丁基铵盐（支持电解质）来消除，加入支持电解质后，溶液的电阻和 iR 降可忽略不计。测量时溶液静止（不搅拌）可消除对流的影响。这样，所获得的电流即为扩散电流，得到的电流-电压曲线称为极谱波，如图 2.4-8 所示。由于使用的滴汞电极，汞滴周期性的滴落，使极谱波呈锯齿形振荡。

极限扩散电流（即扩散电流不随外加电压而改变时）完全受扩散控制，其大小可用依尔科维奇（Ilkovic）方程表示

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c \tag{2.4-15}$$

式中，n 为电子转移数；D 为离子的扩散系数，cm^2/s；m 为汞的流量，mg/s；t 为滴汞周期，s；c 为离子浓度，mmol/L。

式（2.4-15）亦称扩散电流方程式，当测量的各因素不变时，可简为

$$i_d = kc \tag{2.4-16}$$

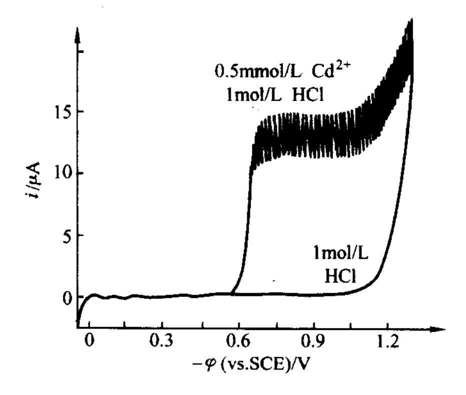


图 2.4-8　镉在 HCl 介质中的极谱

式中，k 为 $607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}$ 即为常数项。

式（2.4-16）就是极谱定量分析的基本关系式。对不同的试样，可用标准曲线法或标准加入法进行校准，测得试样中被测组分的含量。当电流等于极限扩散电流一半时的电位，称作极谱的半波电位 $\varphi_{1/2}$，这是极谱定性分析的依据，它也为极谱定量分析排除干扰离子影响提供了依据。表 2.4-22 给出了一些无机离子的半波电位。

目前，用经典极谱法进行分析测量，使用较少。

表 2.4-22　无机离子的半波电位

元素		$\varphi_{1/2}$ (SCE) /V	介　质
Ag	1+→0	−0.3	0.001 4 mol/L $KAg(CN)_2$，无过量氰化物
Al	3+	−0.5	0.2 mol/L 乙酸盐，pH = 4.5 ~ 4.7，加 0.07% 偶氮染料涝铬紫 SW；络合物还原峰电位比单纯染料峰电位负移 0.2 V
As	3+→5+	−0.26	0.5 mol/L KOH
	3+	−0.8；−1.0	0.1 mol/L HCl
		−0.7；−1.0	0.5 mol/L H_2SO_4（或 1 mol/L HNO_3）
Au	3+→1+	0	1 mol/L KCN
	1+→0	−1.4	Au $(CN)_2^-$ 峰最好
Ba	2+→0	−1.94	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NI$
Bi	3+→0	−0.025（15）	1 mol/L HNO_3（或 0.5 mol/L H_2SO_4）
		−0.09	1 mol/L HCl
		−0.29	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH = 4.5
		−0.7	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH = 9
		−1.0	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH = 9 + 0.1 mol/L NaOH
Br	5+→1−	−1.75	0.1 mol/L NaCl（或 0.1 mol/L NaOH）
		0.13	0.05 mol/L H_2SO_4
	0→1−	0.0	阳极峰 0 V 开始，生成 Hg_2Br_2
	1−	0.1	汞氧化生成 Hg_2Br_2
Cd	2+→0	−0.60	0.1 mol/L KCl，或 0.5 mol/L H_2SO_4，或 1 mol/L HNO_3
		−0.64	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH = 4.5 或 9
		−0.81	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3
Ca	2+→0	−2.22	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NCl$
		−2.13	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NCl$，在 80% 乙醇中



续表 2.4-22

元素		$\varphi_{1/2}$（SCE）/V	介质
Ce	3+→0	-1.97	0.02 mol/L Na_2SO_4
Cs	1+→0	-2.05	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NOH$，在 50% 乙醇中
Cl	Cl^-	0.25	汞氧化生成 Hg_2Cl_2
Cr	6+→3+	-0.85	CrO_4^{2-} 至 CrO_2^-，在 0.1～1 mol/L NaOH 中
	3+→2+→0	-0.35；-1.70	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3，pH = 8～9
	3+→2+	-0.95	0.1 mol/L 吡啶 + 0.1 mol/L 氯化吡啶𬭩
	2+→0	-1.54	1 mol/L KCl
	2+→3+	-0.40	1 mol/L KCl（阳极峰）
Co	3+→2+→0	-0.5；-1.3	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3
	2+→0	-1.07	0.1 mol/L 吡啶 + 0.1 mol/L 氯化吡啶𬭩
		-1.03	中性 1 mol/L 硫氰酸钾
		-1.4	Co $(H_2O)_6^{2+}$ 在非络合体系中
	3+→2+	0.0	草酸钠于 pH = 5 醋酸缓冲液中
Cu	2+→0	0.04	0.1 mol/L KNO_3，0.1 mol/L NH_4ClO_4，或 1 mol/L Na_2SO_4
		-0.085	0.1 mol/L $Na_4P_2O_7$ + 0.2 mol/L NaAc，pH4.5
		-0.09	0.5 mol/L 酒石酸钠，pH = 4.5
		-0.20	0.1 mol/L 草酸钾，pH = 5.7～10
		-0.22	0.5 mol/L 柠檬酸钾，pH = 7.5
		-0.4	0.5 mol/L 酒石酸钠 + 0.1 mol/L NaOH（pH12）
		-0.568	0.1 mol/L KNO_3 + 1 mol/L 乙二胺
	2+→1+→0	0.04；-0.22	1 mol/L KCl
		-0.02；-0.39	0.1 mol/L KSCN
		0.05；-0.25	0.1 mol/L 吡啶 + 0.1 mol/L 氯化吡啶𬭩
		-0.24；-0.50	1 mol/L NH_4Cl^- 1 mol/L NH_3
Ga	3+→0	-1.1	小于等于 0.001 mol/L HCl
Ge	2+→0	-0.45	6 mol/L HCl，先用还原至 2+
In	3+→0	-0.60	1 mol/L KCl
I	IO_4^-	0.36	pH 为 0（pH = 12 时峰移至 -0.08 V）
	IO_3^-	-0.075	0.2 mol/L KNO_3（移动 -0.13 V/pH）
		-0.305	0.1 mol/L 磷酸氢盐缓冲液，pH = 3.2
		-0.500	0.1 mol/L 乙酸盐 + 0.1 mol/L KCl，pH = 4.9
		-0.650	0.1 mol/L 柠檬酸盐，pH = 5.95
		-1.050	0.2 mol/L 磷酸盐，pH = 7.10
		-1.20	0.05 mol/L 硼砂 + 0.1 mol/L KCl，pH = 9.2
	0→1⁻	0.0	酸性介质中生成 Hg_2I_2
	I^-	-0.1	汞氧化生成 Hg_2I_2
Fe	3+→2+→0	-0.44；-1.52	1 mol/L $(NH_4)_2CO_3$
		-0.17；-1.50	0.5 mol/L 酒石酸钠，pH = 5.8
		-0.9；-1.5	0.1～5 mol/L KOH + 8% 甘露糖醇
	3+→2+	-0.13	0.1 mol/L EDTA + 2 mol/L NaAc，pH = 6～7
		-0.27	0.2 mol/L 乙二酸钠，pH = 7.9 或更小
		-0.28	0.5 mol/L 柠檬酸钠，pH = 6.5



续表 2.4-22

元素		$\varphi_{1/2}$ (SCE) /V	介　质
Fe	3+→2+	-1.46 (2)	1 mol/L NH_4ClO_4
		-1.36	0.1 mol/L KHF_2，pH=4 或更小
	2+→3+	-0.28	0.5 mol/L 柠檬酸钠，pH=6.5
		-0.27	0.2 mol/L 乙二酸钠，pH=7.9 或更小
		-0.17	0.5 mol/L 酒石酸钠，pH=5.8
		-1.36	0.1 mol/L KHF_2，pH=4 或更小
Pb	2+→0	-0.405	1 mol/L HNO_3
		-0.435	1 mol/L KCl 或 HCl
		-0.49 (1)	0.5 mol/L 酒石酸钠，pH=4.5 或 9
		-0.72	1 mol/L KCN
		-0.75	1 mol/L KOH 或 0.5 mol/L 酒石酸钠 +0.1 mol/L NaOH
Li	1+→0	-2.31	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NOH$，在 50%乙醇中
Mg	2+→0	-2.2	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NCl$
Mn	2+→0	-1.65	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3
		-1.55	1 mol/L KCNS
		-1.33	1.5 mol/L KCN
Mo	6+→5+→3+	-0.26; -0.63	0.3 mol/L HCl
Na	1+→0	-2.07	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NOH$，在 50%乙醇中
Ni	2+→0	-0.70	1 mol/L KCNS
		-0.78	1 mol/L KCl + 0.5 mol/L 吡啶
		-1.09	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3
		-1.1	Ni $(H_2O)_6^{2+}$ 在 NH_4ClO_4 或 KNO_3 中
		-1.36	Ni $(CN)_4^{2-}$ 在 1 mol/L KCN（碱性）中
	5+→3+	-0.80 (4)	1 mol/L HNO_3
N	NO_3^-	-1.45	0.017 mol/L $LaCl_3$（还原至羟胺）
	HNO_2	-0.77	1 mol/L HCl
	C_2N_2	-1.2; -1.55	0.1 mol/L 乙酸钠
	草氨酸	-1.55	0.1 mol/L 乙酸钠
	CN	-0.45	0.1 mol/L NaOH（阳极峰）
	三聚氰酸根	0.18	中性或弱碱性介质（阳极峰）
O	$O_2 \rightarrow H_2O_2 \rightarrow H_2O$	-0.05; -0.9	缓冲液 pH=1~10
Pd	2+→0	-0.31	1 mol/L KCl + 1 mol/L 吡啶
		-0.64	1 mol/L KCl + 0.1 mol/L 乙二胺
		-0.72	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3
K	1+→0	-2.10	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NOH$，在 50%乙醇中
Re	7+→4+	-0.44	2 mol/L HCl 或 4 mol/L $HClO_4$
	4+→3+	-0.51	在 1 mol/L HCl 中
Rh	3+→2+	-0.41	1 mol/L KCl + 1 mol/L 吡啶
Rb	1+→0	-1.99	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NOH$，在 50%乙醇中
S	SO_2 (4+→2+)	-0.38	1 mol/L HNO_3（或其他强酸）
	$S_2O_4^{2-}$	-0.43	0.5 mol/L $(NH_4)_2HPO_4$ + 1 mol/L NH_3（阳极峰）
	$S_2O_3^{2-}$	-0.15	1 mol/L 强酸（阳极汞峰）
	0→2_	-0.50	90%甲醇，9.5%吡啶，0.5% HCl (pH=6)
	HS^-	-0.76	0.1 mol/L NaOH（阳极汞峰）



续表 2.4-22

元素		$\varphi_{1/2}$（SCE）/V	介　质
Sb	3+→0	−0.15	1 mol/L HCl
		−0.31	1 mol/L HNO_3（或 0.5 mol/L H_2SO_4）
		−0.8	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH=4.5
		−1.0；−1.2	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH=9
		−1.26	1 mol/L NaOH；阳极峰（5+→3+）在 0.45 V 电位处
		−1.32	0.5 mol/L 酒石酸盐 +0.1 mol/L NaOH
	5+→3+→0	0.0；−0.257	6 mol/L HCl
	5+→0	−0.35	1 mol/L HCl + 4 mol/L KBr
Sc	3+→0	−1.80	0.1 mol/L LiCl，KCl 或 $BaCl_2$
Se	4+→2−	−1.44	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3，pH=8.0
		−1.54	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3，pH=9.5
	2−	−0.49	pH=0，生成 HgSe（阳极峰）
		−0.94	0.01 mol/L NaOH，pH=12，生成 HgSe（阳极峰）
Sn	4+→2+→0	−0.25，−0.52	4 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L HCl
	2+→0	−0.59	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH=4.3
		−1.22	1 mol/L NaOH（亚锡酸根还原至锡）
	2+→4+	−0.28	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH=4.3（阳极波）
		−0.73	1 mol/L NaOH（亚锡酸根氧化至锡酸盐）
Sr	2+→0	−2.11	0.1 mol/L $(C_2H_5)_4NI$，水或 80% 乙醇中
Te	4+→0	−0.4	柠檬酸缓冲液，pH=1.6
		−0.63	氨性缓冲液，pH=9.4
	4+→2−	−1.22	0.1 mol/L NaOH
	2−→0	−0.72	1 mol/L HCl（阳极可逆波）
		−0.08	1 mol/L NaOH（阳极可逆波）
Tl	3+→0	−0.48	1 mol/L KCl，KNO_3，K_2SO_4，KOH 或 NH_3
Ti	4+→3+	−0.173	0.1 mol/L $K_2C_2O_4$ + 1 mol/L H_2SO_4
		−1.22	0.4 mol/L 酒石酸盐，pH=6.5
W	W（Ⅵ）→W（Ⅴ）→W（Ⅲ）	0.0；−0.64	6 mol/L HCl
U	UO_2^{2+}→UO^{2+}→U^{3+}	−0.180；−0.92	0.02 mol/L HCl
V	5+→4+→2+	−0.97；−1.26	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3 + 0.08 mol/L Na_2SO_3
	4+→2+	−0.98	0.05 mol/L H_2SO_4
	3+→2+	0.55	0.5 mol/L H_2SO_4
	4+→5+	−0.32	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3 + 0.08 mol/L Na_2SO_3
		0.76	0.05 mol/L H_2SO_4（阳极峰）
	2+→3+	−0.55	0.5 mol/L H_2SO_4（阳极峰）
Zn	2+→0	−0.995	0.1 mol/L KCl
		−1.01	0.1 mol/L KSCN
		−1.15	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH=9
		−1.23	0.5 mol/L 酒石酸盐，pH=4.5
		−1.33	1 mol/L NH_4Cl + 1 mol/L NH_3
		−1.53	1 mol/L NaOH



5.3 一些较重要的极谱分析和伏安分析方法

5.3.1 单扫描极谱法

经典直流极谱法电位扫描速率一般为 200 mV/min，若将扫描速率加快至 250 mV/s，电极表面的被测离子迅速被还原，瞬间产生很大的极谱电流峰。峰电流与溶液浓度成正比，这便是单扫描极谱法的定量基础。

单扫描极谱是在每滴汞生长后期，加上一个极化电压的锯齿波脉冲。该脉冲随时间线形增加。若用长余辉的阴极射线示波器记录峰电流，此时称为单扫描示波极谱。

单扫描极谱法中，汞滴滴下时间一般为 7 s，在汞滴下最后 2s 区间，才加上一个一般为 0.5 V 的线性扫描电压，扫描时的起始电压可任意设定，在扫描结束时刻，用敲击器将汞滴同时敲下，以保持汞滴滴下时间与电压扫描同步。

单扫描极谱法测量速度快，峰电流与线性加电压扫描速率的平方根成正比，扫描速率大，有利于峰电流增大，检出限可达 10^{-7} mol/L。分辨率较普通极谱法高 1 倍，使用导数技术测定（导数示波极谱）还可进一步提高分辨率。此外，本法前放电物质干扰小，往往不需除氧。单扫描极谱法与普通极谱法原理基本相同，因此，凡是在普通极谱法中能得到极谱波的物质，也能用单扫描极谱法进行分析，单扫描仪谱法的一些应用见图 2.4-23。

5.3.2 脉冲极谱法

电位阶跃法是指在一定电位下记录电流与时间的关系曲线的一类方法。该方法的信号测量发生（即取样时间）在汞滴脱落前的一瞬间，此时充电电流已得到充分的衰减，因此电位阶跃法能很好地消除残余电流，提高信噪比。电位阶跃法有方波极谱法、常规脉冲极谱法（NPP）和微分脉冲极谱法（DPP）等。他们与经典直流极谱法的不同在于对工作电极加电压的方式的不同。

应用较广的微分脉冲极谱法是在线性变化直流电压上，在每滴汞下落之前施加一个脉冲振幅相同的矩形脉冲电压，脉冲宽度 τ 为 40 ~ 80 ms，脉冲振幅为 5 ~ 100 mV 之间。并在脉冲施加前 20 ms 和脉冲终止前 20 ms 内测量电流，记录两次电流差值，可获得呈峰形的微分脉冲极谱图。

在给定的实验条件下，微分脉冲极谱的峰电流与浓度成线性关系，以此可进行定量分析。脉冲极谱法对电极反应可逆的物质的检出限可达到 10^{-8} mol/L。峰电位相差 25 ~ 30 mV 仍能分辨。前放电物质比被测物质浓度大 50 000 倍，也不干扰测定。它对电极反应不可逆的物质也很灵敏，检出限也可达 10^{-6} ~ 10^{-7} mol/L，微分脉冲极谱的一些应用见表 2.4-24。

表 2.4-23 单扫描极谱法的一些应用

测定元素	试样	底液	峰电位/V	备注
Al	模型溶液	KCl－乙醇－红氨酸－聚丙烯酰胺，pH = 3.0 ~ 4.0	－0.70	聚丙烯酰胺为极大抑制剂
	水，二氧化硅	茜素 S－三乙醇胺，pH = 7.6		
	锌	铍试剂Ⅲ－HAc－NaAc，pH6	－0.56	吸附波示波极谱
As	水	H_2SO_4－KI（或 NH_4I）－Te（Ⅳ）－动物胶		
Au	粗铜	KBr－硫脲－（NH_4）$_3$Cit，pH = 3.2		甲基异丁基酮（MIBK）萃取
	氰电度液	HCl		
Bi	纯铅	NaOH－EDTA－5－Br－PADAP	－0.58	导数示波极谱
		KOH－邻苯二酚紫－Vit C	－0.79	吸附波导数示波极谱
Cd，Zn，Co，Ni，Cu	模型溶液，锌	1 mol/L NH_4Cl－1 mol/L NH_3（aq）	－0.6 ~ －1.0	悬汞电极
Cd	锌	NH_4Cl－NH_3（aq）	－0.6 ~ －0.9	中国国家标准 GB 473—76
Cd，Cu Pb，Zn	水	8－羟基喹啉－KSCN－乙二胺－Mg（Ⅱ）		
Cd	高温合金	亮绿 SF，淡黄 LG－HCl－KI－SLS	－0.76	吸附波导数示波极谱
Co	纯铁，水	二氮菲－硫脲－乙二胺		
	试剂，镍盐	乙二胺－$NaNO_2$		
Co，Ni	激光玻璃	丁二肟－$NaNO_2$－NH_3（aq）－NH_4Cl		
		1，2－环己烷二肟－$NaNO_2$－NH_3（aq）－NH_4Cl		
Cr	空气，水	乙二胺－$NaNO_2$，pH = 8.5 ~ 10		
In	机理研究	茜素络合剂－氯乙酸，pH = 2.5		
	机理研究	茜素 S－HAc－NaAc，pH = 5.8		
In，Sn	铝合金	KBr－HCl		
In	砷，硒，碲，铟，锑，铋	NaOH－聚乙烯醇		
Mg	试剂，人发	四（3－三甲胺基苯）卟啉－甲胺，pH = 12		
Mn	水	乙二胺，pH = 11.5		
Mo	钨粉	H_2SO_4－苦杏仁酸－$NaClO_3$－H_3Cit		
	水	儿茶酚－溴酸盐－HAc－NaAc，pH = 4		

续表 2.4-23

测定元素	试样	底　　液	峰电位/V	备　　注
Nb		H_2SO_4－H_2Tart－KSCN－Vit C－聚乙烯醇		
Ni	硝酸钴	1 mol/L KSCN，pH＝6～7.5	0.88	
	纯金属，合金	NH_4Cl－NH_3（aq）－丁二肟		汞膜电极，悬汞电极
	钢	KSCN－$(CH_2)_6N_4$		
Pb	水，镉，纯镍，纯钴，锆铪合金	HCl		导数示波极谱
	锌	1.2 mol/L HCl	－0.3～－0.6	中国国家标准 GB 473—76
	模型溶液	1 mol/L NH_4NO_3		悬汞电极
	镀钯溶液	NH_4Cl－NH_3（aq）－甲基红		
	硒	NaH_2PO_4－Vit C		
	锌，钴盐，废水	0.13 mol/L HCl－0.025 mol/L NH_4I－100 g/L Vit C		导数示波极谱
	二氧化锡	40 g/L NaAc－1 g/L $(CH_2)_6N_4$－10 g/L Vit C－12 g/L KI		导数示波极谱
Pb，Cd	大气，水	0.145 mol/L HCl－5 g/L KI－8 g/L 苦杏仁酸－0.4 g/L 四乙基碘化铵－10 g/L Vit C		吸附波示波极谱 Pb，Cd 连测
	水	HCl（1＋99）－5 g/L KI－0.6 g/L VitC－5 g/L KI－5 g/L H_3PO_4－5 g/L H_2Tart		导数示波极谱 Pb，Cd 连测
La	发光材料	8－羟基喹啉－马来酸－KCl		
Rh	贵金属	HCl－甲醛		
Sb		HCl－H_2Tart－NH_3（aq）－EDTA－Vit C	－1.1	
Se	高纯砷	HNO_3	－0.5 起始	导数示波极谱
	砷	HCl－H_3AsO_4	－0.85	对汞阳极
	三氧化二砷	$KClO_3$		催化线性扫描示波极谱
	三氯化磷	HCl－$HClO_4$－砷酸		
Sn	铜合金	0.84 mol/L HCl－溴邻苯三酚红		阳极，二阶导数极谱
		HAc－NaAc－铜铁试剂－吐温－80		
		$(NH_4)_2SO_4$－铜铁试剂，pH5.3	－0.66	吸附波示波极谱
		4 mol/L HCl－0.2 g/L 氯化四苯胂		
	纯铜	KBr－V（Ⅳ）－$BaCl_2$－Vit C－H_2SO_4		导数示波极谱
	高温合金	HCl		
	钨钼氧化物	H_2SO_4－NaCl－7－碘－8－羟基喹啉－5－磺酸－V（Ⅳ）		
Te		H_2SO_4－NaCl－Cu（Ⅱ）－Fe（Ⅲ）－Re（Ⅵ）－明胶		
	铋	H_2SO_4－NaCl		
	硒	H_2SO_4－聚乙烯醇		
Th	试剂	La（Ⅲ）茜素 S－α－羟基异丁酸－三乙醇胺，pH＝4.5		
Ti	模型溶液	0.1 mol/L $Na_4P_2O_7$，pH＝0.5～1.35		阳极峰
	硅酸盐，合金	铜铁试剂－$KBrO_3$－EDTA		
	钢	LiCl－10－十一碳烯氧肟	－1.16	吸附波示波极谱
		H_2SO_4－硫酸联胺－$Na_2C_2O_4$	－0.3	
U	锆合金	铜铁试剂－二苯胍－NH_4Cl－明胶，pH＝4～4.5		
V		铜铁试剂－辛可宁－HAc－NaAc		
		铍试剂Ⅲ－NH_4F－HAc－NaAc		
W	铝合金，钢铁	H_2SO_4－二甲基亚砜		导数示波极谱



续表 2.4-23

测定元素	试样	底　液	峰电位/V	备　注
Zn	连二硫酸钠	NH_4NO_3		
	冶金试剂	水 - 乙醇 - KCl		
	镁合金	稀 HCl		汞膜电极
	活性炭	0.1 mol/L H_3BO_3 - NH_3（aq）- 0.02 mol/L Vit C，pH8.8		2.5 次微分方法
	水	乙二胺 - KSCN - Na_2SO_3		吸附波示波极谱
	氧化铜粉	NaAc - 明胶		
	钢铁	KCl，pH5 ~ 7		导数示波极谱，三电极系统
	镀锌废水	NH_4Cl - NH_3（aq）- 组氨酸，pH = 9.4	- 1.24	吸附波导数示波极谱
Zr		HCl - 偶氮胂Ⅲ		
	钢铁，合金	H_3BO_3 - NaOH - 四羟基蒽醌 - $NaNO_2$ - $Na_2C_2O_4$		
		0.15 mol/L H_2SO_4 - NaOH - 四羟基蒽醌 - $NaNO_2$ - $Na_2C_2O_4$		

注：Cit - 柠檬酸根，Tart - 酒石酸根，EDTA - 乙二胺四乙酸及其二钠盐，PADAP - 2 -（2 - 吡啶偶氮）- 5 - 二乙氨基苯酚，Vit C - 维生素 C。

表 2.4-24　微分脉冲极谱法的一些应用

测定元素	试　样	体　系	检出限或线性范围	备　注
As	模型溶液	1 mol/L HCl	4×10^{-9} mol/L	
	镉	H_2SO_4-亚甲蓝	3×10^{-9}	
Bi	钴	1 mol/L HCl	6×10^{-8}	
	镉	1 mol/L $CdCl_2$	4×10^{-10} ~ 8×10^{-8}	
		醋酸缓冲液	2×10^{-8} mol/L	
Cd	水	不外加支持电解质	4×10^{-10}①	
	溴化银	100 g/L KSCN	8×10^{-7} ~ 8×10^{-6} mol/L①	
	氨液	1×10^{-2} mol/L NH_3（aq）- 5×10^{-3} mol/L $(NH_4)_2SO_4$	10^{-9} mol/L	悬汞电极
	纯银	NH_3（aq）- NH_4Cl		
Cr	天然水	0.1 mol/L NH_4Ac - 5×10^{-3} mol/L 1，2 - 乙二胺	1.9×10^{-7} mol/L	
		0.1 mol/L NH_4Ac - 0.012 mol/L HCl	9×10^{-7} mol/L	
Cu	镉	$CdCl_2$	4×10^{-10} ~ 8×10^{-8}	
		醋酸缓冲液	2×10^{-8} mol/L	
Cu，Cd	铟	乙二胺 - KOH		
Cu，Pb，Cd	钴盐	2 mol/L 钴盐 - 0.1 mol/L HCl	2×10^{-8} Cu^{2+} 4×10^{-8} Pb^{2+} 1×10^{-7} Cd^{2+}	
	天然水	0.5 mol/L $CaCl_2$	5×10^{-8} ~ 1×10^{-5}①	用亚氨二乙酸型螯合树脂富集
Cu，Pb，Zn	自来水	不外加支持电解质	< 1×10^{-6} Cu^{2+}① 3×10^{-7} Pb^{2+}① < 1×10^{-6} Zn^{2+}①	
Cu，Pb，Cd，Zn	碱金属	100 g/L NaCl - 50 mL HCl	7×10^{-10} Cu^{2+}① 2×10^{-9} Pb^{2+}① 1×10^{-9} Cd^{2+}① 9×10^{-10} Zn^{2+}①	悬汞电极
Ga	高纯硫，氧化砷硒化砷	6.5 mol/L $NaClO_4$ - 0.5 mol/L NaSCN，pH = 2	2×10^{-8} mol/L	砷基体以 $AsCl_3$ 或 $AsBr_3$ 形式蒸馏除去

续表 2.4-24

测定元素	试 样	体 系	检出限或线性范围	备 注
In	钴	4 mol/L HCl－100 g/L 次磷酸钠	3×10^{-8} mol/L	
Ir	贵金属	HCl－KI－硫脲－Te（Ⅳ）	1×10^{-8}	
Mn	钴	0.1 mol/L LiCl	3×10^{-8}	
Ni	钴	0.25 mol/L 吡啶－0.1 mol/L KCl	2×10^{-8} mol/L	
		0.1 mol/L 钴盐－1 mol/L KSCN	6×10^{-8}	
Ni，Zn，Co	天然水	0.2 mol/L $CaCl_2$ － 0.5 mol/L NH_4Cl	$2\times10^{-8}\sim1\times10^{-6}$①	用亚氨二乙酸型螯合树脂富集
Ni，Co，Zn，Mn	镉及镉盐	0.25 mol/L 吡啶－0.05 mol/L KCl	$<1\times10^{-8}$	镉基用汞阴极电解除去，铁对钴的干扰可用萃取分离
		0.1 mol/L Pb（Ac）$_2$－0.025 mol/L LiSCN	8×10^{-8} Ni^{2+}，2×10^{-8} Co^{2+} 1×10^{-8} Zn^{2+}，3×10^{-9} Mn^{2+}（10 g 试样）	
Pb	镉	1 mol/L $CdCl_2$	$1\times10^{-8}\sim2\times10^{-6}$	
		乙二胺	$1\times10^{-10}\sim2\times10^{-8}$	
Sb	镉	HCl－次磷酸钠	4×10^{-9}	
Sb，Cu，Pb	二氧化钛	HCl－次磷酸钠	$1.5\times10^{-7}Sb^{3+}$ 3×10^{-8} Cu^{2+} $1\times10^{-7}Pb^{2+}$	
Si	纯镍及其合金	钼酸铵－柠檬酸－丁酮	10^{-6} mol/L	
	砷化镓	柠檬酸－硅钼杂多酸－曲通 X－100		
Sn	镉	HCl－HBr	6×10^{-9}	
	高温合金	HCl		
Te	模型溶液	HCl－NaCl	$2\times10^{-9}\sim2.4\times10^{-8}$ mol/L	
Tl	镉	0.3 mol/L HAc－0.3 mol/L NH_4Ac－0.05 mol/L EDTA	8×10^{-9}	
	铟	柠檬酸－EDTA－Hg^{2+}		
Eu	发光材料	Eu（Ⅲ）－四环素－NH_4SCN	1×10^{-7} mol/L	
U	钚235及氧化物	0.15 mol/L H_2SO_4－0.5 mol/L 抗坏血酸	0.18 μg/mL	
Zn	钴	0.1 mol/L NH_4Ac	1.5×10^{-7}	

① 指测定浓度，并非测定下限。

5.3.3 极谱催化波

极谱催化波是一种动力波。动力波是一类在电极反应过程中同时受到某些化学反应速度所控制的极谱波。在分析化学中比较重要的催化波有：化学反应同电极反应平行的催化波和催化氢波两类。

（1）平行催化波

电活性物质 Ox 在电极上还原生成 Red，它与电极周围一薄层溶液中存在另一种物质 Z 发生化学反应，将 Red 重新氧化成 Ox。而氧化剂 Z 本身在一定电位范围内不会在电极上直接被还原。再生出来的 Ox 在电极上又一次地被还原。这两个反应不断地循环往复进行，使极谱电流大大增高。在整个反应过程中，物质 Ox 的浓度没有变化，被消耗的是 Z。Ox 的作用相当于一种催化剂，它催化了 Z 在电极上的还原，这样产生的电流称为催化电流。

在滴汞电极上，当 c_Z 一定时，催化电流 i_c 与物质 Ox 的浓度成正比，这是定量测定物质 Ox 的依据。催化电流的大小，与化学反应的速率 k 有关。反应速率越快，催化电流越大，方法越灵敏。催化电流与汞柱高度无关。温度对化学反应速率常数有影响，温度系数一般为 +4% ～ +5%。常用的氧化剂 Z 有：H_2O_2、$NaClO_3$ 或 $KClO_3$、$NaNO_2$ 等。

（2）催化氢波

催化氢波是一种具有吸附性质的催化电流。

在酸性溶液中，H^+ 在 ±1.2 V（vs.SCE）左右才能在滴汞电极上还原。当某些痕量铂族元素存在时，它们很容易被还原并沉积在滴汞表面。从而降低了 H^+ 在滴汞电极上的过电位，使其提前在较正的电位下还原，形成了催化氢波。

另一类是有机化合物或金属络合物的氢催化波。对于含氮、硫的有机化合物或它们的金属络合物，它们（B）含有可质子化的基团。当溶液中存在质子给予体（DH^+）时，与 B 相互作用形成质子化产物（BH^+），吸附到电极上，发生的还原，形成还原催化循环，产生催化电流。与平行催化波不同，催化剂本身不参加电极反应。

在一定实验条件下，催化电流与被测组分浓度成正比，可用于定量分析。与经典直流极谱法相比，它的特点在于测量的电极反应体系不同。它与其它方法相结合，可获得更低的测出限，极谱催化波的应用见表 2.4-25。



表 2.4-25　极谱催化波的一些应用

测定元素	试　样	体　　系	峰电位/V	备　注
Al		0.2 mol/L KCl－8 mmol/L 红氨－0.1 g/L 明胶	约0.66	
	铜合金	1.7×10^{-4} mol/L 铜铁试剂－0.5 mol/L NH_4Cl－0.05 mol/L KI，pH＝4		
	钢铁	铜铁试剂－0.5 mol/L $(NH_4)_2SO_4$，pH＝4.5		
As	硒，硫，锡，铜，锌	7.2×10^{-2} mol/L Fe^{3+}－2.8×10^{-2} mol/L Vit C－0.1 mol/L KI	－0.87	先在HCl－KI中用CCl_4萃取As
As，Sb	金属镍	2 mol/L HCl－0.4 mol/L Na_2SO_4－10^{-4} mol/L Co^{2+}，pH＝2～2.8		As，Sb连测
Au		硫脲－玫瑰红银试剂		
Be，Al，Ga，In		0.4 mol/L NH_3（aq）－NH_4Cl－3×10^{-3} mol/L Co^{2+}－2×10^{-6} mol/L 8－羟基喹啉	－1.5	Al，Ga，In连测
Bi	镓，磷化镓	NaOH－4－（2－吡啶偶氮）间苯二酚		导数极谱
Cd		0.5 mol/L NH_4NO_3－0.25 mol/L $(CH_2)_6N_4$－0.1 mol/L NH_4SCN		
	高纯锌，氧化锌	$CoCl_2$－胱氨酸氨性缓冲液		
		0.06 mol/L HC l－6g/L 苦杏仁酸－10 g/L KI		导数示波极谱
	锌	KBr－乳酸		
		HCl－四丁溴化铵－Vit C		
	金属镍	0.06 mol/L KI－0.04 mol/L $NH_2OH\cdot HCl$－0.01 mol/L KNaTart，pH＝3～6		
	铝合金	KCl－*N*－苯酰－*N*－苯基羟胺－乙二酸	－0.59	导数极谱
	铝合金，电镀废水	H_2SO_4－NaBr－四苯砷氯盐酸盐	－0.71	2.5次微分极谱
Co	试剂，氯化钠	丁二肟－$NaNO_2$－NH_4Cl，pH＝7～8	－1.2	用HCl－KI在CCl_4中萃取
	四氯化硅	丁二肟－$NaNO_2$－盐酸羟胺 NH_4Cl		催化氢波
Cu	纯铅	$CoCl_2$－胱氨酸－氨性缓冲液		
	铝	胱氨酸化－氨基乙酸－KNaTart，pH＝9.6		
	纯镍	HCl－$NH_2OH\cdot HCl$－NaAc－EDTA－KSCN		
	铝合金	Na_3Cit－NH_3（aq）－NH_4Cl－KSCN		
		1.2×10^{-5} mol/L 二苯硫腙－0.5 mol/L NaOH－0.01 mol/L EDTA		线性扫描示波极谱
		Na_3Cit－α－安息香肟，pH＝10.5～11.7	－0.60	
	电镀废水	0.1 mol/L 乙二胺－10 g/L NH_4 Ac		
	电镀厂污水	1×10^{-4} mol/L 1，10－二氮菲－0.3 mol/L NH_3（aq）－0.5 mol/L NH_4Cl，pH9.05		线性扫描示波极谱
	电镀水，污水	咪唑－0.2 mol/L NaOH		
		Na_2CO_3－$NaHCO_3$－锌试剂	－0.64，－0.37	方波极谱
Cu，Pb，Cd	化学试剂	KI－磺基水杨酸钠－Vit C		
Fe		以Ni^{2+}半胱氨酸催化波的降低测定Fe^{3+}		
Ga	铝	5×10^{-3} mol/L 苦杏仁酸，pH2.5～3.5		阴极吸附伏安法
La	发光材料	8－羟基喹啉－马来酸－KCl		
		Ni 茜素－HAc－NaAc，pH＝4.6		
Mo	水，钢铁	H_2SO_4－苦杏仁酸－$KClO_3$	－0.50	
	钨粉，水，钨酸钠	H_2SO_4－苯羟乙酸－$KClO_3$（或 $NaClO_3$）		
	标钢	8－羟基喹啉		
	钢铁	8－羟基喹啉－$NaNO_3$－$HNIO_3$		吸附催化波
	钢	8－羟基喹啉－$NaNO_3$－丙二酸		

续表 2.4-25

测定元素	试 样	体 系	峰电位/V	备 注
Mo，W		H_2SO_4－H_3PO_4－苦杏仁酸－$KClO_3$	－0.24（Mo） －0.88（W）	
	盐水，沉积物	H_2SO_4－苯羟基乙酸－辛可宁－$KClO_3$		
Nb		H_2SO_4－HCl－盐酸羟胺		
		二苯乙醇胺－$KClO_3$－溴化四甲胺，pH＝2.2		导数示波极谱
		H_2SO_4（1＋19）－KSCN－H_2Tart－Vit C－聚乙烯醇		
	合金钢	苯羟基乙酸－H_2Tart－$KClO_3$－溴化四甲胺，pH＝1.8		
	钢铁	硝基磺酚 S－H_2Cit－0.48 mol/L HNO_3（或 $NaNO_3$－NaCl）		
Os	Os O_4	H_2O_2－酸性缓冲液	＋0.25	
		KCl－（CH_2）$_6N_4$		蒸馏分离
P	多晶硅	H_2SO_4－苦杏仁酸－$NaClO_4$		生成磷钼酸铵，测定钼来计算磷的含量
Pb	纯铜	0.03 g/L 1－羟基乙叉－1，1－二膦酸－16 g/L KCl－0.1 g/L 铜铁试剂		
	钢铁	HCl－Vit C－NaAc－KI 或 HCl－Vit C－H_3PO_4－HBr－KI，pH＝2.5	－0.40	
		2×10^{-5} mol/L 邻二氮菲－0.06 mol/L HAc－0.14 mol/L NaAc，pH＝5.1		
	KCl	H_3Cit－溴邻苯三酚红，pH＝6	－0.60	
Pb，Cd，Zn	环保样	NaAc－NH_4I，pH＝6	－0.55	阳极导数极谱，连测
Pb，Sn	铜合金	CPF－HAc－NaAc，pH＝5 或铜铁试剂－NH_4Ac，pH＝5～6	－0.82	导数极谱，连测
Pt		EDTA－NaAc，pH＝4.5	－1.1	
	纯钯	HCl－HCHO－硫酸肼		氯仿萃取
		0.04 mol/L NaCl－0.02 mol/L 邻苯二胺－H_2Tart－Na_2Tart，pH＝3.3～3.7	－1.1	阳极导数极谱
Rh		0.16 mol/L NaAc＋0.2 mol/L HAc－NaAc－1×10^{-3} mol/L 氨基硫脲	－1.35	
		KCl－四咪噻唑		
S	锌	Cu（Ⅱ）－氨基乙酸－Na_3Cit		
Sb	纯镍	0.5 mol/L NaH_2PO_4－5×10^{-4} mol/L $CoSO_4$－季胺盐		
	铜合金	甲酸盐－没食子酸丙酯，pH＝3.5	－0.52	
Se		$KClO_4$－Na_2SO_3－NH_4Cl－EDTA		
	硅酸盐	H_2SO_4－NaCl		
	铜合金，河水	（NH_4）$_2SO_4$－铜铁试剂，pH＝5.3	－0.66	吸附波示波极谱
Ta		H_2SO_4（2＋3）－铜铁试剂－H_2Tart		催化线性扫描示波极谱
Te		H_2SO_4－NaCl－Cu（Ⅱ）－Fe（Ⅲ）－Re（Ⅶ）－明胶		
	铋	H_2SO_4－NaCl		
	硒	H_2SO_4－聚乙烯醇		
Th	试剂	La（Ⅲ）茜素 S－α－羟基异丁基－三乙醇胺，pH＝4.5		
Ti	模型溶液	0.1 mol/L $Na_4P_2O_7$，pH＝0.5～1.35		阳极峰
	硅酸盐，合金	铜铁试剂－$KBrO_3$－EDTA		
	钢	LiCl－10－十一碳烯氧肟	－1.16	吸附波示波极谱
		H_2SO_4－硫酸联胺－$Na_2C_2O_4$	－0.3	



续表 2.4-25

测定元素	试　样	体　　系	峰电位/V	备　注
U	锆合金	铜铁试剂 – 二苯胍 – NH_4Cl – 明胶，pH = 4 ~ 4.5		
V		铜铁试剂 – 辛可宁 – HAc – NaAc		
W		0.2 mol/L H_2SO_4 – 8×10^{-3} mol/L mol/L 苦杏仁酸 – 0.41 mol/L $KClO_3$	– 0.82	
	海水，土壤	HCl（或 H_2SO_4）– 二苯羟乙酸 – $NaClO_3$		
	铝合金，钢铁	H_2SO_4 – 二甲基亚砜		导数示波极谱
Zn	冶金试样	水 – 乙醇 – KCl		
	天然水	乙二胺 – KNaTart，pH = 11 ~ 12	– 1.4	导数示波极谱
	水	乙二胺 – KSCN – Na_2SO_3		吸附波示波极谱
	镁合金	稀 HCl		
	活性炭	0.1 mol/L H_3BO_3 – NH_3（aq）– 0.02 mol/L Vit C，pH = 8.8		2.5 次微分电分析法
	氧化铜粉	NaAc – 明胶		
	冶金样，地质样	乙二胺 – 溴邻苯三酚红	– 1.55	吸附波示波极谱
	钢铁	KCl，pH = 5 ~ 7		导数示波极谱，三电极系统
Zr		水杨基苯基荧光酮 – 溴化十六烷基三甲烷 – 0.5 mol/L HCl		

注：Cit – 柠檬酸根，Tart – 酒石酸根，EDTA – 乙二胺四乙酸及其二钠盐，Vit C – 维生素 C。

5.3.4　溶出伏安法

溶出伏安法是一种很灵敏的方法，检出限可达到10^{-7} ~ 10^{-11} mol/L。它包括电解富集和电解溶出的两个过程。

1）**电解富集**　通过适当的阴极或阳极过程，恒电位预电解一定时间，使痕量被测组分在电极上电沉积。

2）**电解溶出**　富集后的溶液静止在 0.5 ~ 1 min 后，与预电解相反的电极过程，使富集在电极上的被测物质在短时间内重新溶解下来，如线性扫描溶出或脉冲溶出。通过溶出过程的极化曲线，得到溶出峰。

按反应电极的不同，可分为阳极溶出伏安法、阴极溶出伏安法；按电解溶出时，在电极上加电压的方式不同，可分为线性扫描溶出伏安法、脉冲溶出伏安法等。

在一定实验条件下，溶出峰电流大小与被测物质的浓度成正比，是溶出伏安法的定量分析基础。

溶出伏安法的两个过程在同一溶液中进行。使用的工作电极有悬汞电极、汞膜电极、玻态石墨（玻碳）电极、铂电极、金电极等。其中汞膜电极因其电积效率高，常被用作工作电极，溶出伏安法的应用见表 2.4-26。

表 2.4-26　溶出伏安法的一些应用

测定元素	试样	体系	电极	备注
Ag	铜矿	KSCN		电位溶出法，巯基棉富集
As	盐酸	6 mol/L HCl	圆盘金电极	阳极溶出伏安法
Au	镀金废水	溴水		电位溶出法
Bi	钢铁	HCl	汞膜电极	线性扫描阳极溶出法，阳极溶出伏安法
		HCl – $K_2Cr_2O_7$	Nafion 修饰	电位溶出法
Bi、Cd、Cu、Pb	纯银			阳极溶出伏安法
	锌、锌盐		玻碳电极	半微分阳极溶出
Bi、Cd、Pb、Zn	纯镍、镍基合金			微分脉冲阳极溶出伏安法
Cd	铝、铝合金	HCl，KCl 或 H_2Tart	悬汞电极，汞膜电极	微分脉冲阳极溶出伏安法
	铝合金	0.2 mol/L NH_4Cl – 0.2 mol/L H_2Tart – 2×10^{-5} mol/L $HgCl_2$ – CTMAB		脉冲阳极溶出伏安法
	镀镉废水	HAc – NaAc – 1×10^{-3} mol/L Hg（Ⅱ）		
Cd、Cu	高纯铟	乙二胺 – KOH	汞膜电极	



续表 2.4-26

测定元素	试样	体系	电极	备注
Cu	钢	$HCl-HNO_3$		电位溶出法
	钢铁	0.48 mol/L H_2SO_4 – 0.8 mol/L KSCN – 0.8 g/L $NH_2OH \cdot HCl$		
	高纯铝、钙		旋转玻碳电极	阳极溶出伏安法
	金属锌、血清		汞膜电极	半微分阳极溶出
	水		金电极	微分脉冲阳极溶出伏安法
Cu、Zn	纯铅			微分阳极溶出伏安法
Cu、Pb	氯化金	$NH_2OH \cdot HCl$ – Vit C – HCl，pH = 3.0 ~ 3.6	玻碳电极	
	试剂硫酸	HCl	汞膜电极	阳极溶出伏安法
Cu、Zn、Pb	高纯铝	$AlCl_3$，pH = 3	铂球镀银汞膜电极（测 Cu、Zn）；玻碳电极（测 Pb）	阳极溶出伏安法
Cu、Pb、Cd	电解镍	HNO_3，H_2SO_4 – 碘化四乙基铵	汞膜金电极	线性扫描阳极溶出法
	锌、铝、塑料制品	HCl – Hg（Ⅱ）		阳极溶出伏安法，微分脉冲阳极溶出伏安法
	废水、高纯镍		汞膜电极	阳极溶出伏安法
	纯锌、纯铝、纯银		玻碳汞膜电极	微分脉冲阳极溶出伏安法
Cu、Cd、Bi、Pb	锌	KCl – 乳酸	汞膜电极	阳极溶出伏安法
		$HCl-NH_4Ac$ – Hg（Ⅱ）	玻碳电极	阳极溶出伏安法
Cu、Cd、Pb、Zn	轻金属		汞膜电极	线性扫描阳极溶出法
Cu、Pb、Tl、Cd、Zn	铝	H_3Cit – EDTA		微分脉冲阳极溶出伏安法
Fe	铝	NaOH – $H_2C_2O_4$ – Bi（Ⅲ）	玻碳电极	线性扫描阳极溶出法
		KOH – $H_2C_2O_4$ – Bi（Ⅲ）	玻碳电极	阳极溶出伏安法
Ga	铝	苦杏仁酸，pH = 2.0 ~ 2.5	汞膜电极	微分脉冲极谱
Ge	锌	乙酸 – 连苯三酚		吸附，阴极溶出
Hg	底泥	HCl – KSCN – $CdCl_2$	玻碳电极	计时电位溶出
Mo		磷酸盐，pH = 2.0		吸附溶出伏安
P	氢氧化钠			微分脉冲阳极溶出伏安法
Pb	金属镍，氧化镍		旋转玻碳电极	阳极溶出伏安法
	生铁			导数扫描，阳极溶出伏安法
	高纯钨粉			微分脉冲阳极溶出伏安法
	氧化铋	HCl		微分脉冲阳极溶出伏安法
	硫酸镉	HCl – 十二烷基硫酸钠		微分阳极溶出伏安法
	铝	Hg（Ⅱ） – 0.5 g/25 mL Al	玻碳电极	阳极溶出伏安法
	人尿，钢铁	K_2SO_4 – H_3Cit – Se（Ⅳ）		微分电位溶出
Pb、Sn	水，铜合金	EDTA – HAc – NaAc，pH = 4	汞膜电极	线性扫描阳极溶出法
	工业废水，铜合金		旋转玻碳电极	阳极溶出伏安法
Pb、Cd	铝，水	pH2 ~ 5，Hg（Ⅱ）	玻碳电极	阳极溶出伏安法
Pb、Cu	金，钯			阳极溶出伏安法
Pb、Zn	高纯钛		旋转玻碳电极	阳极溶出伏安法
Pb、Cu、Bi	硫酸镍		汞膜电极	阳极溶出伏安法
Pd	铂	$H_2SO_4-NaNO_3$ – Tl（Ⅲ）	玻碳电极	



续表 2.4-26

测定元素	试样	体系	电极	备注
Rh	铱	HCl－乙二胺	汞膜电极	
Sb	钢	0.3 mol/L HCl－C_2H_5OH		半微分阳极溶出
		H_2SO_4－NH_4Cl－H_3PO_4 H_2SO_4－新亚甲蓝		阴极溶出伏安法
		H_2SO_4－HCl	金膜电极	微分电位溶出法
Sb、Bi	钢，铜合金	HCl	同位镀金膜电极	氢化物分离
Se		HAc－NaAc－$KBrO_3$	汞膜电极	线性扫阴极溶出法
Sn	电镀液	HCl－ Au（Ⅲ）	玻碳电极	电位溶出法
		甲酸钠－没食子酸丙酯－Vit C－H_2SO_4		吸附溶出伏安法
Te	镓	KCl－KI－EDTA	汞－石墨电极	交流溶出
Te、Zn、Cd	锑化铟			阳极溶出伏安法
Tl	镍基合金	EDTA－KI－HAc－NaAc		微分脉冲阳极溶出伏安法
		NaH_2PO_4	玻碳电极	线性扫描阳极溶出法
	砷	EDTA－NaAc	玻碳汞膜电极	脉冲阳极溶出伏安法
Zn	高纯铝		玻碳电极	阳极溶出伏安法

注：Cit－柠檬酸根，Tart－酒石酸根，EDTA－乙二胺四乙酸及其二钠盐，Vit C－抗坏血酸。

编写：吴性良（复旦大学）



第 5 章　光学与谱学分析法

研究电磁辐射与物质的相互作用，并根据物质与电磁辐射作用的性质的不同来探测物质的结构和含量的分析方法，称为光学分析法。

当物质与辐射能作用时，内部发生量子化的能级之间的跃迁，测量此时所产生的吸收、发射、或散射的波长和强度的分析方法，又称为光谱分析法。按照产生光谱的基本粒子的不同，光谱分析法可以分为原子光谱分析法和分子光谱分析法；如按照物质与电磁辐射作用的性质的不同，它又可以分为吸收光谱法和发射光谱法等。

将电磁辐射按波长或频率的大小顺序排列起来，即得电磁波谱，表 2.5-1 列出了光学分析法中的电磁波谱。因此，应用物质的电磁波谱或其他波谱（如质谱、电子能谱等）来表征物质的方法，又可称为谱学分析法。

表 2.5-1　光学分析法中的电磁波谱

E/eV	N/Hz	λ	电磁波	量子跃迁类型	光谱方法的类型
$>2.5\times10^{5}$	$>6.0\times10^{19}$	<0.005 nm	γ 射线区	核能级	γ 射线吸收
$2.5\times10^{5}\sim1.2\times10^{2}$	$6.0\times10^{19}\sim3.0\times10^{16}$	$0.005\sim10$ nm	X 射线区	内层电子能级	X 射线吸收及荧光发射
$1.2\times10^{2}\sim6.2$	$3.0\times10^{16}\sim1.5\times10^{15}$	$10\sim200$ nm	真空紫外光区	外层电子及价电子能级	真空紫外吸收
$6.2\sim3.1$	$1.5\times10^{15}\sim7.5\times10^{14}$	$200\sim400$ nm	近紫外光区		原子及分子的紫外可见吸收、发射、荧光
$3.1\sim1.6$	$7.5\times10^{14}\sim3.8\times10^{14}$	$400\sim800$ nm	可见光区		
$1.6\sim0.5$	$3.8\times10^{14}\sim1.2\times10^{14}$	$0.8\sim2.5$ μm	近红外光区	分子振动能级	红外吸收、拉曼
$0.5\sim2.5\times10^{-2}$	$1.2\times10^{14}\sim6.0\times10^{14}$	$2.5\sim50$ μm	中红外光区		
$2.5\times10^{-2}\sim1.2\times10^{-3}$	$6.0\times10^{14}\sim3.0\times10^{11}$	$50\sim1\ 000$ μm	远红外光区	分子转动能级	微波吸收、电子顺磁共振谱
$1.2\times10^{-3}\sim4.1\times10^{-6}$	$3.0\times10^{11}\sim1.0\times10^{9}$	$1\sim300$ mm	微波区	电子和核的自旋	
$<4.1\times10^{-6}$	$<1.0\times10^{9}$	>0.3 m	无线电波区		核磁共振谱

1　紫外和可见吸收光谱法

被物质分子所吸收的电磁辐射若是处在紫外和可见光波谱区，由此得到的吸收光谱就称为紫外和可见吸收光谱，在此基础上建立起来的分析方法就叫做紫外和可见吸收光谱法。

1.1　紫外和可见吸收光谱

1.1.1　紫外和可见吸收光谱的测量

物质分子对光辐射的吸收，是可以用一个连续改变波长的单色光来进行测量的，方法是用单色光照射某一吸光物质，测量单色光照射前后的强度，即入射光强度 I_0，以及透过吸光物质后的透射光强度 I，并定义透光度 T 为

$$T = \frac{I}{I_0} \qquad (2.5\text{-}1)$$

定义吸光度 A 为

$$A = \lg\frac{1}{T} = \lg\frac{I_0}{I} \qquad (2.5\text{-}2)$$

用测量仪器记录该物质在每一波长处的吸光度（A）或透光度（T），便可以得到该物质的吸收光谱或透射光谱。图 2.5-1 给出了高锰酸钾在可见光区域的吸收光谱和透射光谱。

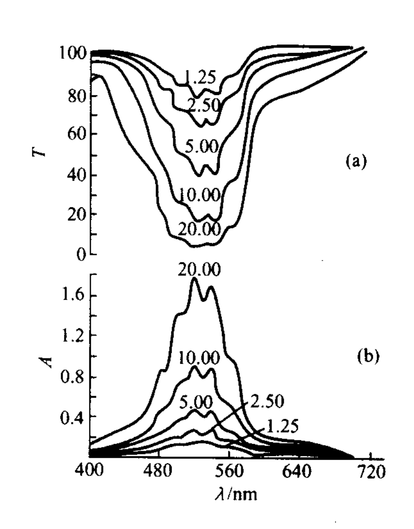


图 2.5-1　$KMnO_4$ 溶液的透射光谱（a）吸收光谱（b）

1.1.2　紫外和可见吸收光谱形成的机理

紫外和可见吸收光谱属于分子吸收光谱。物质的分子总是处在某一种运动状态之中，且每一种状态都具有一定的能级。一个分子的总能量 E 是由分子的内能 E_0、平动能 $E_{平}$、振动能 $E_{振}$、转动能 $E_{转}$ 以及电子运动能 $E_{电子}$ 组成，即

$$E = E_0 + E_{平} + E_{振} + E_{转} + E_{电子} \qquad (2.5\text{-}3)$$

其中分子的内能 E_0 不随运动而改变，$E_{平}$ 是连续变化的，它们的改变都没有量子化的能级，所以分子的能级就只有电子能级、振动能级和转动能级。图 2.5-2 给出了分子能级的示意图。

物质对光的吸收是有选择性的，这与分子内量子化的运动能级紧密相关，一个分子吸收了电磁辐射之后，它的变化 ΔE 就是电子运动能级差 $\Delta E_{电}$、振动能级差 $\Delta E_{振}$、转动能级差 $\Delta E_{转}$ 之总和，有

$$\Delta E = \Delta E_{电} + \Delta E_{振} + \Delta E_{转} \qquad (2.5\text{-}4)$$

在分子的电子能级间发生跃迁所产生的光谱，又称为电子光谱。电子跃迁时，分子吸收辐射所获得的紫外可见吸收光谱，是一种电子－振动－转动光谱。由于各能级间间隔非

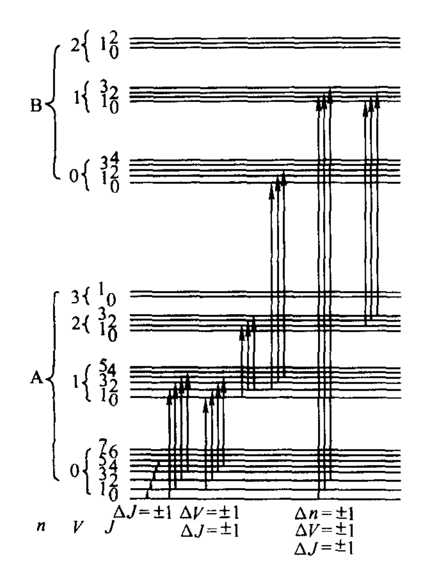


图 2.5-2 分子能级示意图

J—转动能级；V—振动能级；n—电子能级

常之近，再加上吸光粒子之间离得又很近（除气体分子外），很容易发生能级间的扭曲，另外一般测量辐射的光度计的分辨率也难以分辨，因此实际观察到的只能是吸收谱线所合并成的比较宽的谱带，也就是带状光谱，通常又称之光谱吸收带。紫外可见光谱吸收带的范围是在 200~800 nm 左右。

显然，由于各物质的分子能级各不相同，各能级间的间隔也各不相同，因而，所获得的紫外可见吸收光谱带的位置和强度也就反映了物质中吸收分子的数量和分子内部结构的差异。

1.1.3 紫外和可见吸收光谱的类型

分子中与紫外可见吸收光谱有关的价电子，主要是形成单键的 σ 电子，形成双键的 π 电子以及未成键的 n 电子。根据分子轨道理论，当分子吸收能量后，其价电子就从能量较低的成键轨道跃迁到能量较高的反键轨道上。价电子所处的能级高低次序为

$$(\sigma^*) > (\pi^*) > (n) > (\pi) > (\sigma)$$

其中 σ、π 表示成键分子轨道，σ*、π* 表示反键分子轨道，n 表示未成键（又称非键）分子轨道。一般情况下，分子中的价电子总是处在成键和非键轨道上，当吸收合适的外来辐射能量时，便向反键轨道上跃迁，如图 2.5-2 所示，可能产生的跃迁就有 $\sigma\to\sigma^*$、$\sigma\to\pi^*$、$\pi\to\sigma^*$、$\pi\to\pi^*$、$n\to\sigma^*$、$n\to\pi^*$ 等。其中 $\sigma\to\sigma^*$、$\sigma\to\pi^*$、$\pi\to\sigma^*$ 跃迁时所需能量大，因此这三种跃迁吸收光的波长小于 200 nm，位于远紫外区。

除了以上这些跃迁外，许多无机物和某些有机化合物的分子络合物会强烈地吸收紫外和可见光，并发生电子从体系的一部分转移到体系的另一部分，这样得到的吸收光谱称为电荷转移吸收谱带。还有过渡金属离子在吸收紫外和可见光后会发生 d 电子和 f 电子的跃迁，得到的吸收光谱就称为配位体场吸收谱带。

因此，紫外可见吸收光谱主要可分为以下六种吸收谱带：①$\pi\to\pi^*$ 跃迁引起的吸收光谱带；②$n\to\pi^*$ 跃迁引起的吸收光谱带；③$\sigma\to\sigma^*$ 跃迁引起的吸收光谱带；④$n\to\sigma^*$ 跃迁引起的吸收光谱带；⑤电荷转移引起的吸收光谱带；⑥配位体场跃迁（$d\to d$，$f\to f$ 跃迁）引起的吸收光谱带。其余的谱带因为处于真空紫外区，不易观察到，也较少研究。

1.1.4 有机化合物的电子吸收光谱

有机化合物分子所吸收的紫外可见辐射的波长主要决定于特定原子或原子团的性质。分子中能够吸收紫外可见电磁辐射并引起电子跃迁的不饱和基团就叫做生色团，因此生色团指的是含有能发生 $\pi\to\pi^*$ 或 $n\to\pi^*$ 跃迁的基团，例如 >C=C<，—C≡C—，>C=O 等。有机化合物中还有一些有机基团，它们本身并不会象生色团那样吸收辐射而产生吸收峰，但是它们的引入却会增大生色团吸收峰的强度并使其向长波长位移，这一类基团就称为助色团。助色团通常是一些含有孤对电子的基团，例如含有 O、N、卤素原子的基团，其助色能力如下所示：

吸电子取代基：$—N^+(CH_3)_3 > —NO_2 > —SO_3H > —COOH > —Cl > —Br > —I > —F$

给电子取代基：$—N(CH_3)_2 > —NH_2 > —OH > —OCH_3 > —CH_3 > —CH_2COOH$

表 2.5-2 给出了一些典型的有机基团的紫外可见吸收谱带以及它们的最大吸收波长 λ_{max} 和摩尔吸光系数 ε。（ε 是用来量度物质吸光能力的大小的，ε 愈大，表明物质吸光能力愈强，详见 1.2.1 节光的吸收定律）

表 2.5-2 典型的有机基团的紫外可见吸收谱带

典型基团	电子跃迁类型 λ_{max}/nm	最大吸收波长 λ_{max}/nm	特征吸收带类型	主要特点
含有 σ 电子：>C—C<，>C—H	$\sigma\to\sigma^*$	化合物举例 CH_4：125 C_2H_6：150	远紫外吸收带	1）吸收带波长小于 200 nm，不易观察 2）摩尔吸光系数较小
含有孤对电子：>C—O—，>C—S—，>C—N<，>C—Br—	$n\to\sigma^*$	化合物举例 CH_3OH：177 $(CH_3)_2O$：184 $(CH_3)_2S$：210 CH_3NH_2：215 CH_3Br：204	尾端吸收带	1）吸收带在 200 nm 附近，从远紫外区到近紫外区 2）摩尔吸光系数在 100~1 000
含有 π 电子：>C=C<	$\pi\to\pi^*$	化合物举例 C_2H_4：170 C_2H_2：173	E_1 吸收带（乙烯型吸收带）	1）吸收带在 200 nm 附近，从远紫外区到近紫外区，易受共轭影响 2）摩尔吸光系数较大，大于 10 000
含有 π 和 n 电子：>C=O	$\pi\to\pi^*$	同上	同上	同上，苯环特征吸收
	$n\to\pi^*$	化合物举例 CH_3COH：293 CH_3COOH：200~210	R 吸收带（自由基吸收带）	1）吸收带在 200~300 nm 附近，有超共轭效应会红移 2）摩尔吸光系数较小，小于 100



续表 2.5-2

典型基团	电子跃迁类型 λ_{max}/nm	最大吸收波长 $\lambda_{max/nm}$	特征吸收带类型	主要特点
芳香烃：>C=C<	$\pi \to \pi^*$	C_6H_6：184 204	E_1 吸收带 E_2 吸收带（K 吸收带）	苯环所具有的乙烯型吸收带 $\varepsilon = 60\,000$ 左右 E_2 吸收带由共轭乙烯键引起，苯环上如有共轭，常因共轭而红移形成 K 吸收带（共轭吸收带） $\varepsilon = 7\,900$ 左右
		254	B 吸收带（苯型吸收带）	苯环、杂环化合物所具有的苯型吸收带，常与苯环振动吸收重叠。有时显示出精细结构 ε 较小，一般在几百
—N=O —N=N—	$n \to \pi^*$	-N=N-：339	R 吸收带	ε 较小，小于 100
含共轭双键：(>C=C<)$_n$	$\pi \to \pi^*$	$n=2$：210~230 $n=3$：260 $n=5$：330	K 吸收带（共轭吸收带）	因共轭发生红移，摩尔吸光系数 ε 较大，大于 10 000

根据对紫外可见吸收谱带的分析，便可对有机化合物进行初步的定性鉴定和化合物结构的初步推断，进一步的分析还需借助于有机化合物的紫外与可见光谱标准图谱和结合其他的波谱分析方法。

1.1.5 金属络合物的电子吸收光谱

（1）配位场跃迁吸收带

过渡金属离子及其化合物在紫外可见光谱区有着配位场跃迁吸收带。配位场吸收带是一个弱带，它包括 d-d 和 f-f 跃迁产生的吸收带。这两种吸收带必须在配位体的配位场作用下才可能发生。

对过渡金属离子来说，即在没有电磁场作用的情况下。5个 d 轨道的能量相同．离子处于五重简并态的基态，当有水分子或其他配位体与金属离子形成络合物时，在配体按一定几何形状排列在过渡金属离子周围时，d 轨道与配位体偶极子作用，破坏了 d 轨道的简并性。使 d 轨道分裂为多个能级，如果 d 轨道未充满，金属络合物在吸收了紫外－可见光能量时，就会在分裂之后的能级之间发生 d 电子跃迁，而形成 d 电子跃迁的光谱。这类吸收带吸收峰较宽，因为 d 电子跃迁时容易受外界环境的影响。

另外，稀土镧系和锕系元素的 4f 和 5f 电子，在配位场作用下，吸收光能后，就会由低能级 f 轨道跃迁到高能级 f 轨道，产生配位场吸收带。这类吸收带的吸收峰较窄，这是因为 f 轨道被填满的外层轨道所屏蔽，不易受配位体、溶剂等影响的缘故。

配位场吸收带一般 ε 比较小，所以在定量分析中并不特别有用，但是它为了解络合物的结构提供了不少信息。

（2）电荷转移吸收带

当电磁辐射照射到某些无机化合物，特别是络合物时，这些化合物就可能发生一个电子从体系的一部分（电子给予体）转移到该体系的另一部分（电子接受体），由于电子转移而产生的吸收光谱，就称为电荷转移吸收带。例如，

$$Fe^{3+}—CNS^{-} \xrightarrow{h\nu} Fe^{2+}—CNS$$

接受体　　给予体

有些有机化合物也可以产生电荷转移吸收光谱，例如

$$C_6H_5—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—R \xrightarrow{h\nu} \overset{+}{C_6H_5}=\overset{O^-}{\overset{|}{C}}—R$$

苯环作为电子给予体，氧作为电子接受体。

电荷转移吸收带不仅谱带宽而且强度大，ε 左右一般大于 10 000，利用这些谱带进行定量分析将获得比较高的灵敏度。

1.2 紫外和可见分光光度法

利用物质对紫外和可见光区域的电磁辐射有着选择性的吸收而建立起来的分析方法就叫做紫外和可见分光光度法。

1.2.1 光吸收定律

根据朗伯（于 1760 年）和比耳（于 1852 年）等对物质吸收辐射的定量关系的研究，描述辐射强度和吸收物的厚度及浓度的定量关系式就称之为光吸收定律，其表示式为

$$A = \lg\frac{1}{T} = \lg\frac{I_0}{I} = \varepsilon bc \qquad (2.5\text{-}5)$$

式中，A 为吸光度；T 为透光度；I_0 为入射辐射强度；I 为透过辐射强度；ε 为摩尔吸光系数，L/（mol·cm）；b 为吸收层厚度，cm；c 为吸收物质的摩尔浓度，mol/L。

该定律可应用于所有电磁辐射和一切吸收物质，因此被广泛地应用于紫外－可见－红外光谱区的吸收测量。实际应用时还应注意：①入射辐射必须是单色光；②光辐射与物质的作用仅限于吸收，若同时有散射，荧光和光化学反应产生将会引进较大误差；③吸收时，吸收体系中的各物质之间应无相互作用，在此前提下，各吸光物质的吸光度 A_i 具有加和性，即 $A_{总} = A_1 + A_2 + A_3 + \cdots$；④光吸收定律的线性关系只有在吸光物质低含量或稀溶液时才能成立。

1.2.2 光度法和显色反应

分光光度法是通过测量吸光物质对单色光的吸收，根据光吸收定律来确定物质的含量的方法。辐射波长在 200~400 nm 左右的紫外光谱，由于其摩尔吸光系数较小，较少用于定量分析。有色络合物则因为 ε 值较高而广泛应用于光度定量分析中。

水合金属离子的吸光系数一般都很小，因此在光度法中，总要选用适当的试剂与待测金属离子反应，把它转化为吸光系数较大的有色物质，大多是络合物，使光度测量在可见区域内进行，这类反应就称为显色反应，除了少数氧化还原反应外，大多是络合反应，所用的试剂也就称为显色剂。

显色剂可分为无机显色剂和有机显色剂两大类。常用的

无机显色剂见表 2.5-3。由于无机显色剂和物质生成的络合物稳定性差，测定的灵敏度不高，选择性差，故应用不多。

大多数有机显色剂与金属离子生成极其稳定的络合物，具有特征颜色，选择性好，测量灵敏度高。由于生成的络合物大多溶于有机溶剂，通过萃取比色，可提高选择性和灵敏度。有机显色剂分子大多具有不饱和键基团（生色团），主要类型如表 2.5-4 所示。

表 2.5-3　常用的无机显色剂

显色剂	测定元素	酸度/mol·L^{-1}	络合物组成及颜色	测定波长/nm
硫氰酸盐	Fe	0.1～0.8　HNO_3	Fe $(SCN)_5^{2-}$ 红	480
	Mo	1.5～2　H_2SO_4	MoO $(SCN)_5^{2-}$ 橙	460
	W	1.2～2　H_2SO_4	WO $(SCN)_4^-$ 黄	405
	Nb	3～4　HCl	NbO $(SCN)_4^-$ 黄	420
钼酸铵	Si	0.13～0.3　H_2SO_4	$H_4SiO_4\cdot10MoO_3\cdot Mo_2O_3$ 蓝	670～820
	P	0.5　H_2SO_4	$H_3PO_4\cdot10MoO_3\cdot Mo_2O_3$ 蓝	670～820
	V	1　HNO_3	$P_2O_5\cdot V_2O_5\cdot22MoO_3\cdot nH_2O$ 黄	420
	W	4～6　HCl	$H_3PO_4\cdot10WO_3\cdot W_2O_5$ 蓝	660
过氧化氢	Ti	1～2　H_2SO_4	TiO $(H_2O_2)^{2+}$ 黄	420

表 2.5-4　有机显色剂的类型举例

主要类型	显色剂例	测定元素
N.N 型配合	邻二氮菲	Fe
	丁二肟 $H_3C-C(=N-OH)-C(=N-OH)-CH_3$	Ni、Pd
O，O 型配合	磺基水杨酸	Fe
含 S	二苯硫腙 $S=C(NH-NH-C_6H_5)_2$	Pb、Cu、Zn、Cd、Hg、Ag
偶氮类	偶氮胂Ⅲ	Zr（Ⅳ）、Th（Ⅳ）、U（Ⅳ）、稀土
	偶氮膦类	碱土、稀土、Th、Zr、U、Pb、Bi、Sc
	吡啶偶氮间苯二酚，PAR	Co、Pb、Ga、Nb、Ni
	吡啶偶氮萘酚，PAN	Al、Sb（Ⅲ）、Cd、Zn、Co、Cu、Ga、In、Fe、Pd、Sn、U、Rh、Ir 等

续表 2.5-4

主要类型	显色剂例	测定元素
三苯甲烷类酸性染料	铬天青 S，CAS	Al、Be 等 30 多种元素
三苯甲烷类碱性染料	结晶紫	B、Sb、Mo、I、Br、P、As、Re、Tl、Ta、Au、Cd、Hg^{2}、Zn 等
三羟基荧光酮类	荧光酮母体	Be、Mg、Al、Ga、In、Ge、Sn、Ph、Sb、Bi、Sc、Ti、Zr、V、Nb、Cr（Ⅲ）、Cr（Ⅵ）、Mo、W、Mn、Fe（Ⅲ）、Co、Ni、Cu 等近 50 个元素

1.2.3 光度测量的灵敏度和选择性

（1）光度法的灵敏度

1）摩尔吸光系数 ε　分光光度法的灵敏度常以摩尔吸光系数 ε 来表示，根据量子理论推导得到 ε 最大值约为 10^5 左右，一般 ε 大于 10^4 就属于灵敏方法，ε 小于 10^3 属于不灵敏方法。

除了预先富集试样外，光度分析方法的灵敏度还可以有以下几个方法来提高。

1）增强吸光分子的吸光能力　根据光吸收定律，要提高吸光分子的吸光能力，寻求更灵敏的有机试剂是一重要途径。可以引入合适的助色团以改善有机试剂的结构，如卟啉类衍生物分子，其分子截面可大到约 10^{-14} cm^2，ε 因此可接近 10^6，这就大大提高了光度分析的灵敏度。

利用形成三元络合物，也能提高分光光度法的灵敏度。由于表面活性剂的胶体质点对不少酸性染料显色剂有胶束增溶作用，能促使生成高配位数的三元络合物，使吸收峰向长波长红移，并显著提高了灵敏度。例如铬天青 S 测定 Al^{3+}，在波长 545 nm、pH = 6.2 ~ 7.1 时，ε 值为 4×10^4，当加入表面活性剂 OP-10 后，形成三元络合物，吸收峰红移至波长 638 nm处，ε 值达到 1.3×10^5。因此，这类方法也称为胶束增溶分光光度法。

除了表面活性剂外，利用形成杂多酸的方法，也能提高光度分析的灵敏度，例如砷、锗、铌、硅、钛、钍和钒等元素在与钼形成杂多酸之后，就能提高测量灵敏度，其机理在于杂多酸其实也是一种多元络合物。

2）利用化学反应　利用动力学催化反应可以较大幅度地提高灵敏度，如果待测的痕量物质能充当某一显色反应的催化剂的话。如在盐酸介质中，锆与二甲酚橙指示剂（H_4Y^{3-}）会缓慢地形成红色络合物

$$2ZrO^{2+} + H_4Y^{3-} = Zr_2Y^{+} + 2H_2O$$

当有磷酸盐存在时，反应就会被催化后加速完成，而磷酸盐动力学吸光系数可高达 4×10^5。

3）改进测量技术　采用长光程吸收池是提高灵敏度的又一途径。“光导纤维型”长光程吸收管，长度可达到几十米，如用长光程分光光度的磷钼蓝法测定磷，磷的检出最小浓度为 2×10^{-11} g/mL。

（2）光度法的选择性

光度测量除了要考虑灵敏度外，还有一个选择性的问题。在显色反应中，绝大多数有机显色剂不仅会与被测组分反应，而且也会与被测体系中的其他组分反应，并因此产生干扰，所以必须考虑显色反应的选择性。

除了可利用分离方法来消除干扰组分外，还可以应用以下几种途径来提高光度分析的选择性。

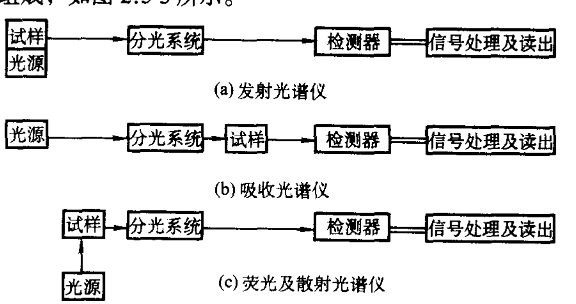
1）寻求高选择性的显色试剂；

2）利用化学反应来消除干扰，例如掩蔽、萃取、改变干扰元素的价态等方法；

3）采用分光光度测量的新技术，例如双波长分光光度法、导数分光光度法等。

1.3 紫外和可见分光光度计

紫外可见分光光度计是用于测定紫外可见吸收光谱图和进行紫外可见光度定量分析的吸收光谱仪。它与其他光谱分析的仪器（发射光谱仪、荧光及散射光谱仪）一样，主要有光源、分光系统、试样容器、检测器及读出系统等五个部分组成，如图 2.5-3 所示。



(a) 发射光谱仪

(b) 吸收光谱仪

(c) 荧光及散射光谱仪

图 2.5-3　各类光学光谱仪的结构示意

1.3.1　单光束分光光度计

仪器的光路结构如图2.5-4，测量的光路为单光束，测量时参比溶液和试样溶液依次进入光路，分别得到的透射光强经比较和对数转换后得到吸光度。常用的简易型的仪器就属于这类结构。

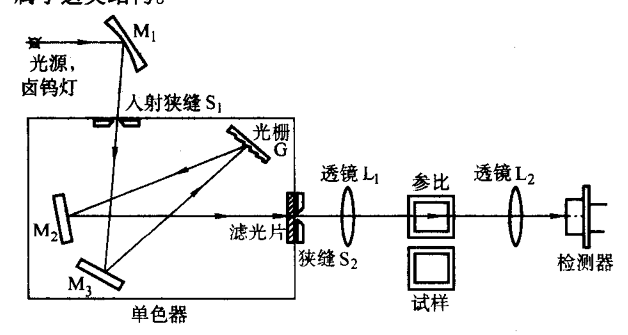


图2.5-4　S22型分光光度计的光路图

1.3.2　双光束分光光度计

其光路结构如图2.5-5所示。

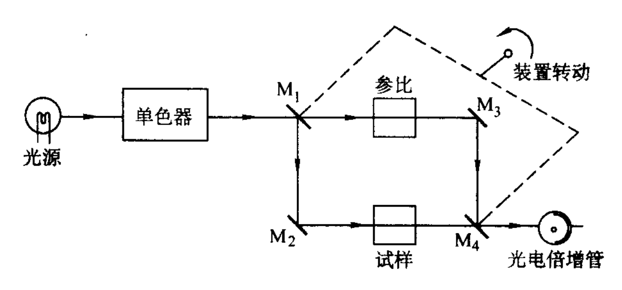


图2.5-5　双光束分光光度计原理示意图
（M_1、M_2、M_3、M_4 为反射镜）

将某一波长的单色辐射经反射镜（M_1）分成强度相等的两束光，一束通过参比池，另一束通过样品池。光度计能自动比较两束透射光的强度再经转换成 A 后显示。测量时使用单色器进行波长扫描，用记录仪便可记录到不同波长时的 A 值，从而获得吸收光谱曲线。

1.3.3　双波长分光光度计

由同一光源发出的光被分成两束后，再分别进入到两个单色器，并得到两束不同波长的光，然后通过切光器轮流照到试样上，光度计便可获得两个波长的吸光度的差值，根据光吸收定律可知，吸光度之差应与被测试样浓度成正比，此方法因此可用以扣除测量时的背景干扰。

1.3.4　全谱分光光度计

如二极管阵列分光光度计，它的样品是在光源与色散系统之间，在出射狭缝处安装二极管阵列光电检测器，连接上计算机，就能将瞬间获得的光谱图贮存。阵列型光度计在作化学反应实时测量时，可以得到时间－波长－吸光度的三维谱图。

1.4　紫外可见吸收光度的分析方法

1.4.1　常用的定量分析方法

常用的定量分析校准方法可以分成两大类：回归计算法（如最小二乘法）和作图法（如应用计算机程序作图的回归曲线法）。由于计算机和定量校准软件的的广泛应用，这两类方法大多已被广泛结合使用。

（1）标准比较法

在同样的条件下，分别测定标准溶液（浓度为 c_S）和样品溶液（浓度为 c_x）的吸光度 A_s 和 A_x，即可由下式求出待测物的浓度：

$$c_x = \frac{A_x}{A_s} \times c_S \tag{2.5-6}$$

如果把测得的信号 y_i 对系列标准溶液的浓度 c_i（$i=1, 2, \cdots, n$）作图，就得到一直线（$\hat{y}=a+bc$），称作校准曲线。这种通过作图来确定校准函数中有关常数的方法，又叫做校准曲线法或工作曲线法。

系列标准溶液的线性响应函数的计算常用最小二乘法进行数学处理，通常叫做线性回归法。应该指出，这样算出的线性校准函数，根据统计原理应是有着置信区间的。

（2）标准加入法

当待测物质的体系远比标准物质体系复杂，但测量的操作条件易于控制时，可使用标准加入校准模式。标准加入校准的一种典型方法是，取一定体积 V_x 的含有某待测组分试液，测得某组分的信号 i_x，随后，在该体积（V_x）的试液中加入少量的体积为 V_s 的该组分的标准物质（c_s），再次测得信号 i_{x+s}。对于线性响应，根据测得的 i_{x+s} 和 i_x，有以下关系

$$\begin{cases} i_x = Kc_x \\ i_{x+s} = K\left(\dfrac{V_x c_x + V_s c_s}{V_x + V_s}\right) \end{cases} \tag{2.5-7}$$

求解上式方程组。有

$$c_x = \frac{V_s i_x c_s}{i_{x+s}(V_x + V_s) - i_x V_x} \tag{2.5-8}$$

这种只加入一次标准物进行校准的方法，称为单点标准加入法。

多次标准加入法则是一种多点校准的方法，它是将标准物质连续多次加入于待测试液中，每加入一次（V_s）就测得一次相应的信号，如图2.5-6所示的 $y_1 \sim y_4$，利用这一组信号即可进行校准。该校准方法通常采用图解法。在校准函数为线性的条件下，得到一直线，通过延长线交于横坐标的 V'_x，即可求得待测组分浓度为

$$c_x = -\frac{V'_x c_s}{V_x} \quad (V'_x < 0) \tag{2.5-9}$$

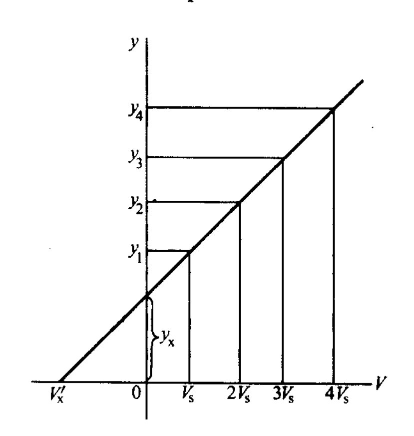


图2.5-6　多次标准加入法的图解

这是在假定总体积不发生变化的条件下进行的，如果考虑到体积变化对浓度的稀释效应，还必须进行体积校正。通常可采用计算机直接处理，或者简便地采用专门的作图纸进行。

以上介绍的是对于单组分测量的校准，而多组分测量的校准，则需应用多元线性回归或通用标准加入法。

1.4.2　示差吸光光度法

普通分光光度法适用于微量组分的测定，其相对误差在百分之几，但它不适用于准确度要求在千分之几的高含量组分的测定。

将光的吸收定律求导，可得到普通分光光度法的光度误差公式

$$\frac{\Delta c}{c} = \pm \frac{0.434\ 3\Delta T}{T\lg T} \qquad (2.5\text{-}10)$$

式中，$\Delta c/c$ 为浓度相对误差；ΔT 为透光度标尺读数误差；T 为被测试样的透光度。

当溶液浓度较高时，吸光度读数很大，即透光度读数很小，由式（2.5-10）可知，仪器测量的光度误差而造成的浓度相对误差大大增加。采用示差分光光度法就能弥补这一缺点。

（1）高吸光度示差分光光度法

1）定量关系式　与普通分光光度法不同，高吸光度示差分光光度法使用标准溶液作参比溶液，它与未知试样有相同组分，且含量接近。由测量得到的未知试样的表观吸光度，求得未知试样中组分的含量。对未知试样和标准溶液，若用普通分光光度法测量，则有

$$A_x = \varepsilon b c_x$$
$$A_s = \varepsilon b c_s \qquad (2.5\text{-}11)$$

式中，脚注 x、s 分别代表未知试样和标准溶液。

当 $c_x > c_s$，即在高吸光度示差分光光度法条件下（简称高吸光度法），两式相减得

$$A_x - A_s = \varepsilon b(c_x - c_s) \qquad (2.5\text{-}12)$$

在具体测定中，标准溶液浓度 c_s 小于未知试样浓度 c_x，并有完全相同的溶液条件，如加入的试剂、显色剂等。以标准溶液作参比，调节光度计，使透光度为 100%，即吸光度 A_s 为 0，这时测得未知试样的吸光度值称为表观吸光度 A_f，将上式改写为

$$A_f = \varepsilon b(c_x - c_s) = \varepsilon b\Delta c \qquad (2.5\text{-}13)$$

这便是高吸光度示差分光光度法的定量关系式。通过 A_f 与 Δc 作工作曲线，由求得的未知试样 Δc 值和标准溶液浓度 c_s，计算得到 c_x 值。

2）高吸光度示差法的光度误差　高吸光度示差分光光度法，可以使未知试样从普通光度法的高吸光度区域的测量扩展到示差法中光度误差较小的吸光度区域进行测量，如图 2.5-7 所示。用透光度 T 为 10% 的标准溶液作参比溶液时，即标准溶液的 T_f 为 100%，未知试样的透光度 T 由 4% 扩展到示差法标尺 T_f 的 40%，使光度读数误差降低，提高了测量的精密度。

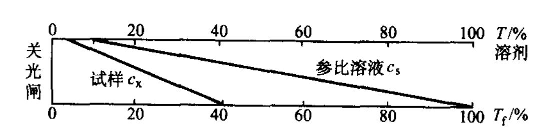


图 2.5-7　高吸光度示差分光光度法测量原理示意图

高吸光度示差分光光度法的相对误差与表观透光度之间的关系可以由下式来表示。有

$$\frac{\Delta c}{c} = \pm \frac{0.434\ 3\Delta T_f}{T_f \lg(T_f T_s)} \qquad (2.5\text{-}14)$$

式中，ΔT_f 为透光度标尺读数误差，$\Delta T_f = \Delta T$；T_f 为被测未知试样以标准溶液 c_s 参比时的表观透光度；T_s 为标准溶液在普通光度法测量时的透光度。

比较普通分光光度法和高吸光度示差分光光度法的光度误差公式，由于使用同一台仪器，则 $\Delta T = \Delta T_f$，有

$$\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_D / \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_G = T_s \qquad (2.5\text{-}15)$$

式中，D、G 表示示差法与普通法。

由于 T_s 总是小于 1，则有

$$\left(\frac{\Delta c}{c}\right)_G > \left(\frac{\Delta c}{c}\right)_D \qquad (2.5\text{-}16)$$

对同一溶液的测量，示差法的光度误差小于普通分光光度法。

（2）其他示差分光光度法

倘若在普通分光光度法中，试样溶液的吸光度小于 0.1，与高吸光示差分光光度法相似，可以采用低吸光度示差分光光度法。低吸光度法中使用一个比试样浓度稍浓的标准溶液来校正仪器的透光度为零的读数点，用溶剂校正透光度为 100% 的读数点，但此时测得的未知试样的表观透光度与浓度之间呈现的是非线性关系。另外还可以将高吸光示差与低吸光度示差结合起来使用，称为精密吸光度法。但它们都由于表观吸光度与浓度之间呈非线性关系，对仪器稳定性、灵敏度要求高，并要能改变狭缝宽度，费时，因此实际应用不多。

（3）应用

实际应用中，高吸光度示差法快速简便，测量精密度高。可用高吸光度法测定的金属元素有 Al、Be、Cr、Mn、Mo、Ni、Nb、Ta、V、Ti、Zr、Pt、Nd、Pr、Sm、U、Pu、Er 等，非金属有 CN^-、F^- 和 PO_4^{3-} 等。

1.4.3　双波长分光光度法

当吸收光谱相互重叠的两组分共存时，可以通过双波长分光光度法来求出两组分各自的含量。其原理是：试样溶液在两个波长处的吸光度的差与试样中待测物质的浓度成正比。

（1）等吸收点法

在测试中，若要测定 a 组分，则把 b 组分看成干扰组分，如图 2.5-8 所示，选择对干扰 b 组分有等吸收的两个波长：λ_1（286 nm）和 λ_2（270 nm），以 λ_2 为测定波长，λ_1 为参比波长。在两波长处，测定混合物溶液（a + b），分别得到吸光度 A_2、A_1，有

$$A_1 = A_{1a} + A_{1b} \qquad (2.5\text{-}17)$$
$$A_2 = A_{2a} + A_{2b} \qquad (2.5\text{-}18)$$

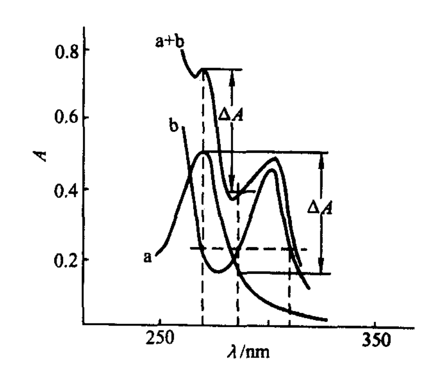


图 2.5-8　等吸收点双波长法测定原理

a. 苯酚　b. 2，4，6-三氯苯酚　a + b 混合光谱

其吸光度差

$$\Delta A = A_2 - A_1 = (A_{2a} - A_{1a}) + (A_{2b} - A_{1b}) \qquad (2.5\text{-}19)$$

由于干扰组分 b 在两波长处具有等吸收，即 $A_{2b} = A_{1b}$，则

$$\Delta A = A_{2a} - A_{1a} = (\varepsilon_{2a} - \varepsilon_{1a}) b c_a \qquad (2.5\text{-}20)$$

可见，混合物测得的吸光度差完全由组分 a 提供，也就消除了组分 b 的干扰，而且 ΔA 与组分 a 的浓度 c_a 成线性关系。

需要注意的是，①两波长的选择应尽可能接近，因为相距较近时，可认为背景吸收是相等的。②待测组分 a 的（$A_{2a} - A_{1a}$）$= \Delta A_a$ 值要足够大，以获得较高的灵敏度。

（2）系数倍率法

当干扰组分找不到等吸收波长对时，可采用系数倍率双



波长分光光度法，如图 2.5-9。选择波长对 λ_1 和 λ_2，并在干扰组分 b 光谱上求得在这两波长下的吸光度比：

$$K = \frac{A_{2b}}{A_{1b}} = \frac{\varepsilon_{2b}}{\varepsilon_{1b}} \tag{2.5-21}$$

即

$$A_{2b} - KA_{1b} = \varepsilon_{2b} - K\varepsilon_{1b} = 0 \tag{2.5-22}$$

对于混合物（a + b）光谱，有

$$\Delta A = (A_{2b} + A_{2a}) - K(A_{1b} + A_{1a}) = (A_{2b} - KA_{1b}) + (A_{2a} - KA_{1a}) \tag{2.5-23}$$

所以

$$\Delta A = A_{2a} - KA_{1a} = (\varepsilon_{2a} - K\varepsilon_{1a})bc_a \tag{2.5-24}$$

式中 K 由干扰组分 b 在两波长处的吸光度值求得，可以看出 ΔA 与组分 a 的浓度 c_a 成线性关系。当系数 $K = 1$ 时，即是等吸收法计算式。

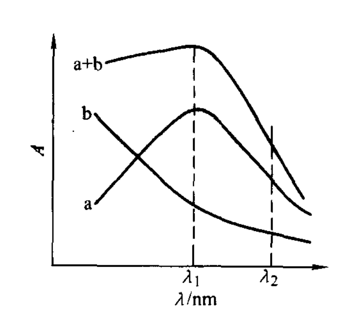


图 2.5-9　系数倍率双波长分光光度法测定原理

1.4.4　导数分光光度法

导数光谱是一种提高光谱分辨率的技术，它可以分辨两个严重重叠的光谱，可以消除光度定量分析中干扰物质、胶体及悬浮物的散射以及背景吸收等对测量的影响。

根据光吸收定律，将吸光度对波长求导：

$$\frac{dA}{d\lambda} = \frac{d\varepsilon}{d\lambda} \times bc \tag{2.5-25}$$

可见导数值与被测物质的浓度成正比，采用对吸光度求导后得到的导数光谱来测定物质含量的方法就叫做导数分光光度法。

（1）导数光谱的波形特征

导数光谱的波形特征见图 2.5-10。可以看到，吸收光谱的峰值波长 λ_0，在奇阶导数光谱中均为零，在偶阶中为负和正极值交替出现。吸收光谱拐点处 λ_1 的情况与峰值波长 λ_0 的情况恰好相反。

导数光谱曲线可在光度计上采用波长调制技术、双波长分光光度计或模拟微分电路的方式来获得。带微机的扫描分光光度计，则由计算机技术得到导数光谱。

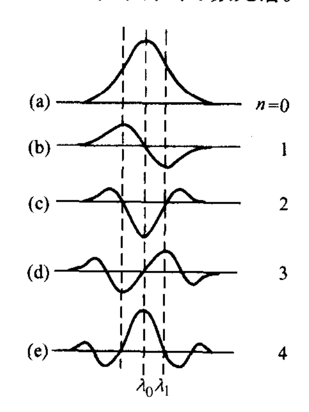


图 2.5-10　吸收光谱（a）及其 1 – 4 阶的导数光谱示意图

（2）提高分辨率与灵敏度

导数光谱的优点可以从以下几点来说明。

1）能准确地确认吸收光谱宽谱带的最大吸收峰波长。图 2.5-10 可见，四阶导数光谱的峰值比吸收光谱更易确定 λ_0 值。

2）导数光谱能消除背景干扰。对任何一个吸收光谱都可以表达为一个幂级数的函数

$$A_\lambda = C_0 + C_1\lambda + C_2\lambda^2 + C_3\lambda^3 + U_\lambda \tag{2.5-26}$$

式中 C_0、C_1、C_2、C_3 为系数。对上式微分一次，幂级就下降一级，即常数项 $C_0 = 0$，线性项 $C_1\lambda_1$ 变为常数项，在分析化学上就意味着叠加在吸收光谱上的一个线性干扰背景会被消除。若再微分一次，$C_0 + C_1\lambda$ 项消失，而 $C_2\lambda^2$ 抛物线项为常数项，这就消除了抛物线形的背景干扰。

3）识别效应。当吸收光谱中宽谱带与窄谱带重叠时，或存在肩峰（在大峰上升或下降部位掩盖着弱的小窄谱带）时，均可用导数光谱来辨别窄小谱带的存在，并把这种效应称为导数光谱的识别效应。这种效应随吸收光谱曲线的形状、相对带宽、吸收峰的距离和导数阶数的不同而异。图 2.5-11 示出了具有相同峰值波长的宽谱带与窄谱带重叠，用导数光谱法分离出窄峰。图 2.5-12 是大量钴（Co）存在下测定钕（Nd）含量，钴的 d – d 跃迁宽谱线覆盖了钕 f – f 跃迁窄谱线，二阶导数光谱消除了钴的干扰，提高了测定钕的灵敏度。

（3）导数光谱的定量

导数光谱的定量关系式可表达为

$$\frac{d^nA}{d\lambda^n} = kc \tag{2.5-27}$$

式中，k 为一定测定条件下的常数；c 为被测组分浓度；$\frac{d^nA}{d\lambda^n}$ 某波长处的吸光度对波长的 n 阶导数值。

导数值的测量方法有基线法 t，峰谷法 P 和峰零法 Z，见图 2.5-13。

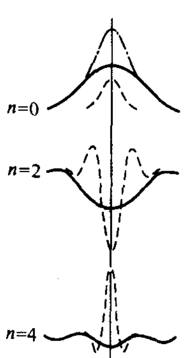


图 2.5-11　宽峰与窄峰重叠后的导数光谱

——宽峰光谱　– – – –窄峰光谱　—·—混合光谱

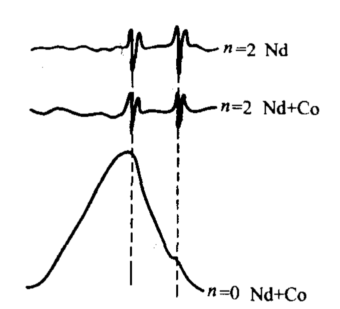


图 2.5-12　大量 Co 存在下 Nd 的导数光谱

在 1 mol/L $HClO_4$ 中含 6 mg/mL Co 和 1 mg/mL Nd

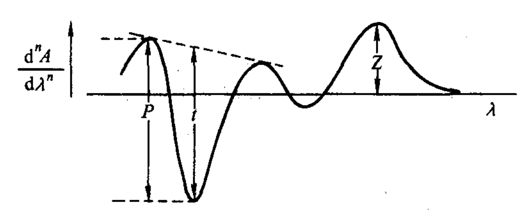


图 2.5-13 导数值的测量方法

基线法多用于有线性背景干扰的试样测定，峰谷法用于多组分的混合物测定，而峰零法一般用于对横轴对称的导数值，多用于高阶导数。

1.4.5 动力学吸光光度法

动力学吸光光度法是利用反应物（包括催化剂）浓度与反应速率之间的定量关系为基础。用分光光度计检测与反应速率成定量关系的吸光度来测得待测物浓度的一种定量分析的方法，该方法可在反应未达平衡、反应还在进行过程中进行测定，扩大了可利用的化学反应的范围，并提高了选择性和灵敏度。其缺点是由于干扰化学反应的因素太多，因而测量条件必须严加控制，否则将会影响测量的准确性。

常用的动力学分光光度法测量方法有：起始斜率法（或正切法）、固定时间法和固定浓度法等。

1）起始斜率法　配制一标准系列溶液，至少3个，每隔一定时间分别测定反应产物浓度 c 并做图，得到一组直线（见图 2.5-14a），再用外推法将时间外推到零而求出各直线的起始斜率 K。然后将斜率与对应标准系列溶液浓度 c_s 作图（见图 2.5-14b）即为校准曲线。未知物浓度 c_x 即可从校准曲线上得到。

2）固定时间法　测定一标准系列溶液的吸光度随时间变化的曲线（见图 2.5-15a），反应物的起始浓度 c 与在固定时间间隔内测得反应物的吸光度 A_t 之间存在着相关关系，有式

$$A_t = Kc \tag{2.5-28}$$

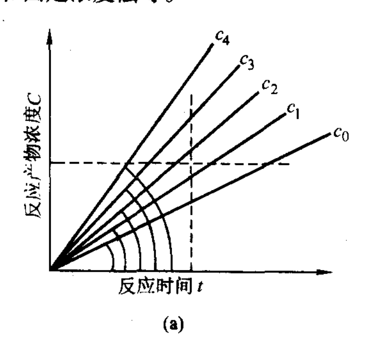
式中，K 为当测量的起始时间相同时，为常数。

校准曲线见图 2.5-15b。

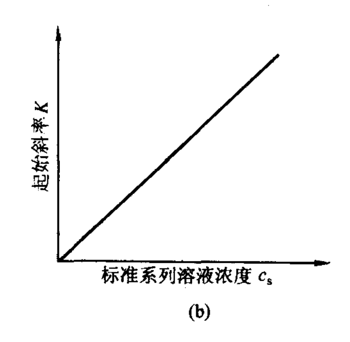
3）固定浓度法　测定某一反应物浓度达到一定浓度 c_S，即测得相同的吸光度 A 时所需的时间 t_A，它与对应溶液起始浓度 c 成线性关系，有式

$$t_A = Kc \tag{2.5-29}$$

反应物的吸光度随时间变化的曲线见图 2.5-16a，反应时间与标准系列溶液浓度的关系见图 2.5-16b。

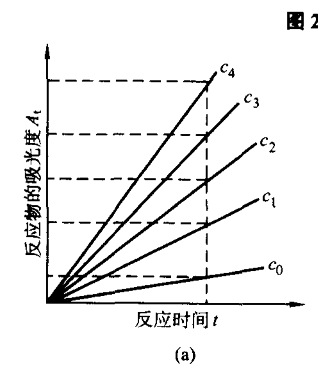


(a)

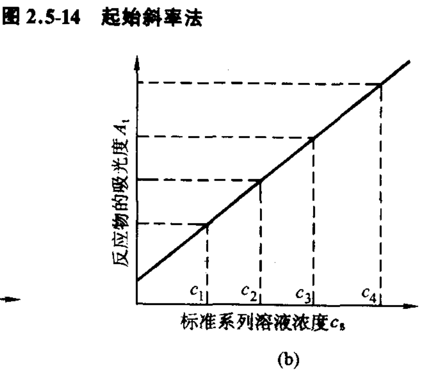


(b)

图 2.5-14 起始斜率法

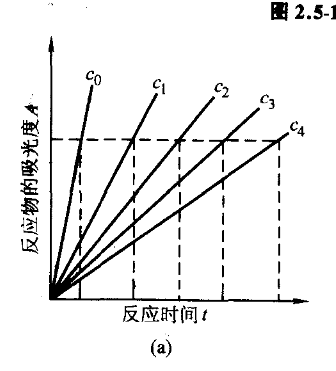


(a)

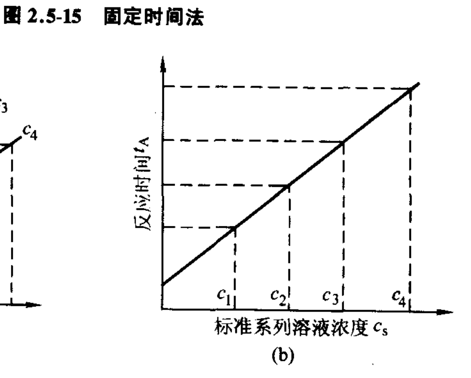


(b)

图 2.5-15 固定时间法



(a)



(b)

图 2.5-16 固定浓度法



采用动力学催化光度法已能测定将近50种元素，其中测定灵敏度较高的约有30种，这些元素有：Be、F、S、C、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Se、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Te、I、W、Os、Au、Hg等。

1.4.6 胶束增敏分光光度法

表面活性剂在水相或有机相中有生成胶体的倾向，随其浓度增大，在转变成胶体溶液时会生成极细小的胶束。如在显色反应中，会由于形成胶束而使显色物增溶，称为胶束增溶效应。胶束增敏分光光度法就是利用表面活性剂胶束溶液的增溶、增敏等作用，而提高显色反应的灵敏度的光度分析方法。

一般认为，表面活性剂能促使缔合，降低电子跃迁的能量，还促使生成高次络合物，增大显色分子的有效面积，使摩尔吸收系数增大，从而提高显色反应的灵敏度。

胶束增敏分光光度法的摩尔吸光系数可达到10^6 L/(mol·cm)，较一般的分光光度法的灵敏度有明显地提高，已得到较广泛的应用。

1.4.7 多元线性回归法（MLR）

多元线性回归属于多元校准中的直接校准法，其做法是在多元校准的线性回归的表达式中，直接应用待测多元组分的纯物质的回归系数（又称灵敏度），并通过最小二乘法，不经分离来直接求得未知多组分试样中各组分含量的方法。

设有一含c_1，c_2，c_3三个混合组分的未知样本，每个组分的吸光系数（即灵敏度，亦即回归系数）分别为ε_{pc1}，ε_{pc2}，ε_{pc3}，p为波长数，又称测量通道数，如在选定的四个波长处对未知样本进行测量，测得的吸光度为A_p，则根据比尔定律可得

$$\begin{aligned}&\text{在第一波长}(p=1)\text{处：}A_1=\varepsilon_{11}c_1+\varepsilon_{12}c_2+\varepsilon_{13}c_3+e_1\\&\text{在第二波长}(p=2)\text{处：}A_2=\varepsilon_{21}c_1+\varepsilon_{22}c_2+\varepsilon_{23}c_3+e_2\\&\text{在第三波长}(p=3)\text{处：}A_3=\varepsilon_{31}c_1+\varepsilon_{32}c_2+\varepsilon_{33}c_3+e_3\\&\text{在第四波长}(p=4)\text{处：}A_4=\varepsilon_{41}c_1+\varepsilon_{42}c_2+\varepsilon_{43}c_3+e_4\end{aligned} \quad (2.5\text{-}30)$$

式中，e为测定的误差。由此可得矩阵乘法

$$\begin{bmatrix}A_1\\A_2\\A_3\\A_4\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}\varepsilon_{11}\,\varepsilon_{12}\,\varepsilon_{13}\\\varepsilon_{21}\,\varepsilon_{22}\,\varepsilon_{23}\\\varepsilon_{31}\,\varepsilon_{32}\,\varepsilon_{33}\\\varepsilon_{41}\,\varepsilon_{42}\,\varepsilon_{43}\end{bmatrix}\cdot\begin{bmatrix}c_1\\c_2\\c_3\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}e_1\\e_2\\e_3\\e_4\end{bmatrix} \quad (2.5\text{-}31)$$

可简记为

$$\boldsymbol{A}=\boldsymbol{\varepsilon}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{e} \quad (2.5\text{-}32)$$

由上讨论，进而可以推导，设有n个含m组分的未知样本，如在p个测量通道处进行测量即可得到测量信号矩阵$\boldsymbol{Y}$。根据直接校准法的要求，还应已知m个组分纯物质的灵敏度系数所构成的矩阵$\boldsymbol{B}$，同时测量误差也构成矩阵$\boldsymbol{E}$。如果测量信号与未知物质的量成线性关系，并且测量信号具有加和性，即可得到该多组分体系的测量模型

$$Y_{n\times P}=X_{n\times m}B_{m\times p}+E_{n\times p} \quad (2.5\text{-}33)$$

式中，n为未知样本数；p为测量通道数；m为组分数；X为未知组分的含量。

在一般单元线性回归中，待校准的是回归系数B，而在多元线性回归中，要校准的却是未知组分的含量X。对上式，经过简单的矩阵运算、即可求得$\hat{X}$的估计

$$\hat{X}_{n\times m}=Y_{n\times p}B^T_{p\times m}(B_{m\times p}B^T_{p\times m})^{-1} \quad (2.5\text{-}34)$$

这个解一般称为最小二乘法解，其求得唯一解的条件是$p\geqslant m$，即波长数必须大于或等于组分数，否则BB^T将成为奇异矩阵而无法求解。

1.4.8 其他高灵敏光度分析法

近年来还有一些新的高灵敏光度分析法得到了研究和发展。

（1）固相分光光度法

常见的光度分析法总是在溶液中进行的，新发展起来的固相分光光度法却是在树脂相、凝胶相及泡沫塑料相中进行，利用这些固相对有色络合物的吸附，将富集与显色结合在一起，不仅简化了分析步骤，更重要的是富集的结果使得灵敏度和选择性都有了较大的提高。

固相吸光光度法常采用透射法，因而要求吸附剂要具有良好的透明度，而且比色皿厚度不能太大，一般采用1 mm比色皿。但比色皿太小，装填树脂就很困难。因此又发展了固相反射分光光度法，即将分光光度计与反射分析联用，选择一定波长的入射光照射到被测物质的固相表面，在检测器上测得反射－散射光强度，根据Kubelka-Munk定律，确定被测物的含量。分光光度计上的检测信号通常为反射吸光度A_R，A_R与待测物浓度c在一定的浓度范围内呈现良好的线性关系。有

$$A_R=\lg\frac{I_0}{I_R}=K_c \quad (2.5\text{-}35)$$

该方法的应用，如Fe（Ⅱ）-邻二氮菲络合物可被阳离子交换树脂定量吸附，因此可用树脂相光度法来测定天然水中痕量的铁。

（2）液芯光纤长光程分光光度法

长光程分光光度法是用长的外镀铝或银的毛细管代替比色皿，并将折射率比毛细管壁折射率大的CS_2注人毛细管中，构成了液芯光纤系统，当液芯光纤足够长时，灵敏度就得到了很大提高。

根据光纤理论，液芯光纤吸光度由光的吸收、散射和耦合三部分组成。

如果以激光为光源，只要激光光束与光纤间无偏心和倾斜现象，所测吸光度仍符合比尔定律。

如果以氘灯或钨灯作光源，使用透镜聚光，在浓度很低时，测得的吸光度仍然正比于浓度，只是吸光度较比尔定律预期值要大$\frac{2}{\ln 10}\alpha Db$倍，且吸光度与吸收管长度呈二次函数关系，即

$$A=\left(1+\frac{2}{\ln 10}\alpha Db\right)\varepsilon cb \quad (2.5\text{-}36)$$

式中，α为模吸收系数；D为与光纤内径、吸收波长、耦合系数有关的一个函数，一定条件下即为常数；b为吸收池长度。

该方法的应用，如天然水中铬的测定。文献报道，测定铬（Ⅵ）的线性范围为0.2～20 μg/L。

2 分子发光分析法

物质分子在吸收紫外及可见区电磁辐射后，它的电子能级由基态跃迁至激发态。激发态分子又会很快地以热能或电磁辐射形式将这部分能量释放出来，重新回到基态。如果激发态的分子是以电磁辐射的形式释放这部分能量，就称它为光致发光。最常见的两种光致发光现象为荧光和磷光。利用分子发光建立起来的分析方法就叫做分子发光分析法。

2.1 激发态与去活化过程

2.1.1 激发态

每个分子都包含有一系列的电子能级，每个电子能级中又包含了一系列的振动和转动能级。分子在吸收能量后，就会从基态轨道跃迁到相应的激发态的不同能级轨道。在分子跃迁的过程中，电子的自旋状态也可能会发生改变，这就是说电子的多重度发生了变化。电子能态的多重度M可表达为$2S+1$，S为自旋量子数的代数和。

大多数分子含有偶数电子，根据泡利（Pauli）不相容原

理，在基态时这些电子都成对且自旋相反地处在各个原子或分子轨道中。此时自旋量子数的代数和 $S=(+1/2)+(-1/2)=0$，分子多重度 $M=2S+1=1$，因此称为单重态，用符号 S_0 表示；这就是说，这些分子置于磁场中时，如忽略核自旋的效应，不会发生能级的分裂。

当基态分子吸收光辐射后，电子在通常情况下跃迁到激发态时自旋是不变的，分子是处于激发单重态，用符号 S_1、S_2 表示。如果电子在跃迁过程中有着自旋方向的改变，分子激发态的两个电子为自旋平行，即 $S=1$，分子的多重度 $M=3$，这时分子就处于激发三重态，用符号 T_1、T_2 表示。根据亨德（Hund）规则，处于分立轨道上的非成对电子，平行自旋要比自旋成对更稳定。因此，三重态总是比相应的单重态具有更低的能级。见图 2.5-17。

2.1.2 去活化过程

处于较高能量的激发态的分子很不稳定，它可以通过辐射跃迁和非辐射跃迁等多种途径回到基态，这个回到基态的过程就称为去活化过程。基本的去活化过程有以下几种。

1）振动弛豫　当分子吸收光辐射后，就从基态跃迁到激发态的任何振动能级上，这个跃迁过程仅需约 10^{-15} s。然而，在溶液和压力足够大的气相中，分子之间的碰撞概率很大，激发态分子很快地会将过剩的振动能量以热的形式传递给周围分子，在 $10^{-14}\sim10^{-12}$ s 时间内，分子就会从电子激发态的高振动能级失活到同一电子激发态的最低振动能级上，这一无辐射能量转换的过程就称为振动弛豫。由于振动弛豫的速度要比电子激发态的平均寿命（10^{-8} s）快得多，因而荧光总是从激发态的最低振动能级开始发射的。

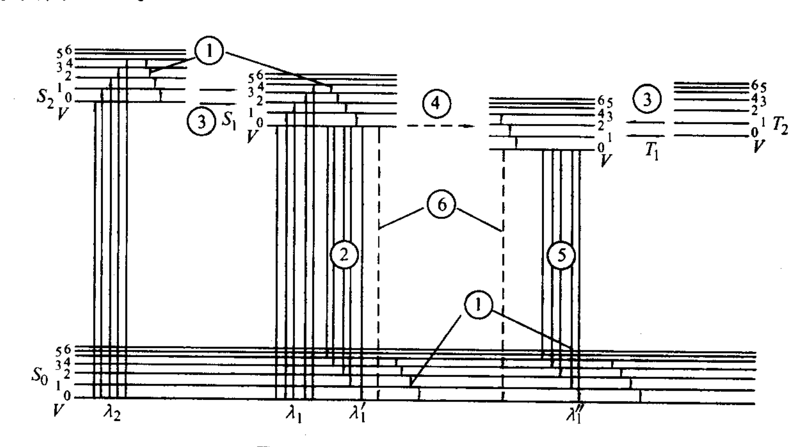


图 2.5-17　荧光和磷光体系的能级图

①振动弛豫；②荧光发射；③内部转换；④体系间跨越；⑤磷光发射；⑥外部转换

2）荧光发射　当一个分子处于单重激发态的最低振动能级时，在 $10^{-9}\sim10^{-7}$ s 时间内发射一个光量子而返回到基态，这一过程称为荧光发射。由于振动弛豫的存在，荧光发射多为 $S_1\rightarrow S_0$ 跃迁，其光量子能量要比分子吸收的辐射能低。

3）内部转换　内部转换是发生在相同多重度等能态间的一种无辐射跃迁过程。这是由于两个电子振动能级之间有重叠，且存在着彼此之间的相耦合。内部转换过程很容易发生，速度很快，约在 $10^{-13}\sim10^{-11}$ s。这种内部转换如图 2.5-17 所示。因此，不论分子最初是处在那一个激发单重态，最终都能通过振动弛豫和内部转换到达最低激发单重态的最低振动能级上。

4）体系间跨越　体系间跨越是指不同多重度能态间的一种非辐射跃迁过程。如图 2.5-17 所示的 $S_1\rightarrow T_1$ 的过程。在这一过程中，激发态电子的自旋发生了反转。如同内部转换一样，由于单重激发态 S_1 的最低振动能级同三重激发态 T_1 的较高能级有重叠，通过自旋 - 轨道耦合等作用，也就使得体系间跨越的几率增大。

5）磷光发射　分子由激发单重态经体系间跨越到达激发三重态后，紧接着就会通过振动弛豫而到达三重态的最低振动能级上，在没有其他过程与它竞争时，就在 $10^{-2}\sim10$ s 时间内以发射光子的形式跃迁回到基态，这一过程就称为磷光发射。由于三重态向基态单重态的跃迁的几率很小，因而磷光的寿命比荧光长，同时也就更容易发生无辐射的去活化过程，所以一般很难观察到磷光的发射，通常只有在低温和黏稠介质中才有可能。

6）外部转换　受激发分子通过与溶剂或其他溶质间的相互碰撞作用和无辐射的能量转换而使荧光或磷光强度减弱甚至消失的过程称为外部转换。这一现象又称为"熄灭"或"猝灭"。

2.2 荧光分析法

2.2.1 激发光谱与荧光（磷光）光谱

荧光和磷光是光致发光，涉及到吸收辐射和发射辐射两个过程，因而也就有着激发和荧光（磷光）两个光谱。

1）激发光谱　激发光谱其实就是荧光（磷光）物质的吸收光谱，改变激发光的波长，在荧光（磷光）最强的波长处测量荧光（磷光）强度的变化，以激发光波长 λ 为横坐标，荧光强度 I_F 为纵坐标做图，便可以得到荧光（磷光）物质的激发光谱，见图 2.5-18。

2）荧光光谱　荧光（磷光）光谱又叫荧光（磷光）发射光谱。在保持激发光波长和强度不变条件下，测量不同波长处荧光（磷光）的强度分布，将荧光（磷光）波长 λ 为横坐标，荧光（磷光）强度为纵坐标做图，便得到荧光（磷光）光谱，见图 2.5-18。

3）三维荧光光谱　如测绘得激发光波长与发射荧光波长同时变化时的荧光光谱，即称为总发光光谱，见图 2.5-19，或称激发-发射矩阵。通常可用三维投影图来表示。

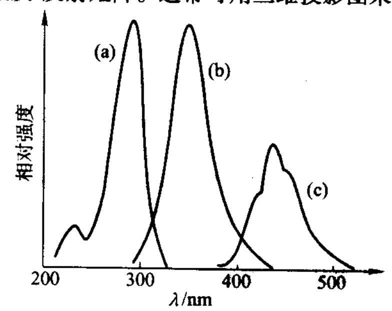


图 2.5-18　萘的激发光谱（a）、荧光光谱（b）和磷光光谱（c）



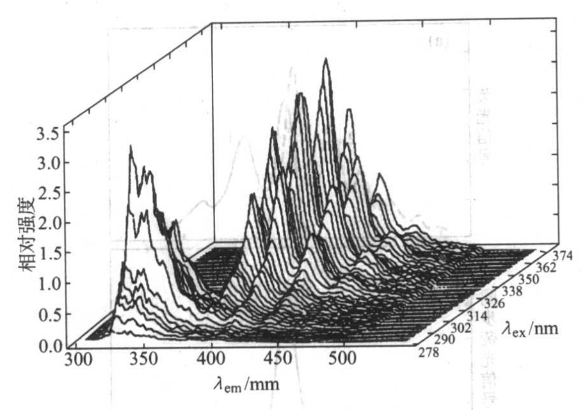


图 2.5-19 三维荧光光谱图

2.2.2 荧光强度同荧光物质浓度的函数关系

1) 荧光发射的量子产率 荧光物质发射的光子数与其吸收的光子数之比，称为荧光量子产率，又称荧光效率，如下式

$$\varphi_F = \frac{I_F}{I_a} = \frac{k_F}{(k_F + \sum k_i)} \qquad (2.5\text{-}37)$$

式中，φ_F 为荧光量子产率；I_F 为荧光发射光子数；I_a 为荧光物质分子吸收的光子数；K_F 为荧光发射速率常数；$\sum K_i$ 为与荧光发射相竞争的，从 S_1 态发生的全部非辐射去活化过程速率常数之和。

2) 荧光强度同荧光物质溶液浓度的函数关系 由荧光发射的量子产率定义可知，荧光强度 I_F 正比于吸收的光量子 I_a 及荧光的量子产率

$$I_F = \varphi_F I_a \qquad (2.5\text{-}38)$$

由比尔定律进行推导，并将推导式中指数项展开成无穷级数可得

$$I_F = \varphi_F I_0 (1 - e^{-2.3\varepsilon bc}) = \varphi_F I_0 \left[2.3\varepsilon bc - \frac{(2.3\varepsilon bc)^2}{2} + \frac{(2.3\varepsilon bc)^3}{6} - \cdots\right] \qquad (2.5\text{-}39)$$

式中，I_0 为入射光强度；ε 为摩尔吸光系数；b 为试样的吸收光程；c 为试样浓度。

当稀溶液时，若 $\varepsilon bc \leqslant 0.05$，上式第二项为第一项的 2.5%，以后各项更小，因此可简化为

$$I_F = 2.3\varphi_F I_0 \varepsilon bc \qquad (2.5\text{-}40)$$

当入射光强度 I_0 及收光程 b 不变时，由常数 $k_F = 2.3\varphi_F I_0 \varepsilon b$，得

$$I_F = k_F c \qquad (2.5\text{-}41)$$

式 (2.5-41) 表明，在稀溶液中荧光强度与荧光物质的溶液浓度成线性关系，这便是荧光定量分析的基本关系式。当 $\varepsilon bc > 0.05$，即吸光度较大时，$I_F = \varphi_F I_0$，荧光强度与荧光物质浓度无关，并出现随浓度增大而下降的现象，这是由于在较浓的溶液中存在猝灭现象和自吸收的缘故。

2.2.3 荧光的测量

(1) 荧光测量的仪器

荧光的测量常用的仪器有滤光荧光计和荧光分光光度计两种，一般都有：激发光源、选择激发光波长用的滤光片或单色器、试样池、选择荧光发射波长用的滤光片或单色器、荧光检测器及显示记录装置等五个部分，图 2.5-20 是典型荧光分光光度计的构成图。

1) 激发光源 通常使用氙灯和高压汞灯，也可使用各种类型的激光器，辐射波长应在紫外可见辐射区内。

2) 试样室 通常是用石英制成的试样池，四面都应透光。为了防止入射光的干扰，荧光必须在与入射光成直角的方向上进行检测。

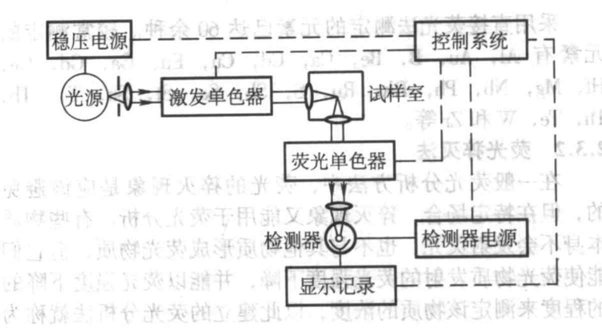


图 2.5-20 典型荧光分光光度计的构成

3) 色散系统及滤光器 可使用干涉滤光片或使用光栅分光的单色器，有用于选择激发光波长的第一单色器，还应有用于分离荧光波长的第二单色器。也有配置多单色器的仪器，可以获得三维荧光光谱。

4) 检测器 一般使用光电管、光电倍增管或阵列检测器。对于极弱的荧光检测，还可使用光子计数装置。

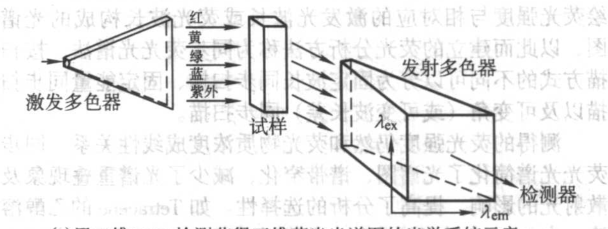
(2) 荧光强度的测量

在仪器的光学设计上，激发光束与观察的荧光光束成直角，目的在于测量荧光强度时，减少被散射的入射光进入检测器。

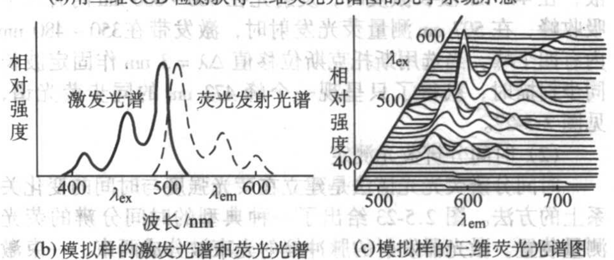
荧光强度的测量往往采用选定的标准与待测荧光的相对强度进行比较。这些荧光标准物有喹宁的硫酸溶液，色氨酸水溶液，蒽的环已烷、乙醇或苯溶液等，也有使用标准荧光玻璃片的。

(3) 三维荧光光谱的测量

在荧光分光光度计中，若采用多色光照射，用正交多色器色散，荧光检测采用 CCD 面阵列检测器，并使用计算机进行操作控制与实时数据采集和运算，就可以获得三维的荧光光谱图（图 2.5-21）。



(a)用二维CCD检测获得三维荧光光谱图的光学系统示意



(b)模拟样的激发光谱和荧光光谱 (c)模拟样的三维荧光光谱图

图 2.5-21 荧光的二维色散

2.3 荧光的定量分析方法及应用

2.3.1 一般方法

普通的荧光分析法是直接测量无机物自身的荧光强度，或是与有机试剂生成的荧光络合物的荧光强度，一般是采用标准曲线法进行定量分析。荧光分析法的灵敏度和选择性都优于吸光光度法。灵敏度要比吸光光度法高约 2～4 个数量级。而且能发射荧光的物质比较少，所以荧光法的干扰也少，选择性也较吸光光度法高。

采用直接荧光法测定的元素已达 60 余种。较常测定的元素有 Al，Au，B，Be，Ca，Cd，Cu，Eu，Ga，Gd，Ge，Hf，Mg，Nb，Ph，Rh，Ru，S，Sb，Se，St，Sn，Ta，Tb，Th，Te，W 和 Zr 等。

2.3.2　荧光猝灭法

在一般荧光分析方法中，荧光的猝灭现象是应该避免的，但在特定场合，猝灭现象又能用于荧光分析。有些物质本身不会发射荧光，也不与其他物质形成荧光物质，但它们能使荧光物质发射的荧光强度下降，并能以荧光强度下降的的程度来测定该物质的浓度，以此建立的荧光分析法就称为荧光猝灭法。

较常测定的元素有氟、硫、铁、钴、银、镍以及氰离子等。

2.3.3　动力学荧光分析法

化学反应中的反应物或产物中如有荧光物质，随着反应的进行引起浓度的变化，而导致荧光强度的变化，以此建立起来的荧光分析法就叫做动力学荧光分析法。它的定量分析方法与动力学光度分析法相似，见第 1.4.5 节。

例如 Fe（Ⅲ）在 pH 为 3.4 时，1，4－二氨基－2，3－二氢蒽醌（A）与其发生氧化还原反应，产生深绿色的荧光产物（B），反应式为

$$\text{Fe（Ⅲ）} + H^+ + A \longrightarrow \text{Fe（Ⅱ）} + B$$

在一定条件下，荧光物 B 的荧光发射强度 $I_{F,B}$ 则有

$$I_{F,B} = \eta''[\text{Fe（Ⅲ）}]\, t \qquad (2.5\text{-}42)$$

式中，t 为时间；η 为比例常数。

只要通过测量系列标准浓度的 Fe（Ⅲ）溶液的荧光发射强度随时间的变化曲线，由［Fe（Ⅲ）］对 $I_{F,B}/t$ 做图，即可得到工作曲线。

2.3.4　荧光测定的近代技术

（1）同步荧光光谱测定

在同时扫描激发单色器和荧光单色器波长的情况下，测绘荧光强度与相对应的激发光波长或荧光波长构成的光谱图，以此而建立的荧光分析方法称为同步荧光光谱法。按扫描方式的不同可以分为固定波长同步扫描、固定能量同步扫描以及可变角（或可变波长差）同步扫描。

测得的荧光强度仍然和荧光物质浓度成线性关系。同步荧光光谱简化了光谱图，谱带窄化，减少了光谱重叠现象及散射光的影响，提高了分析的选择性。如 Tetracene 的乙醇溶液，在 442 nm 波长激发时，发射光在 460～600 nm 内有三个吸收峰，在 507 nm 测量荧光发射时，激发带在350～480 nm 内有四个峰，当选用斯托克斯位移值 Δλ = 3 nm 作固定波长同步扫描时，获得了只呈现一个峰 473 nm 的同步荧光谱，见图 2.5-22。

（2）时间分辨荧光测定

时间分辨荧光光谱法是建立在荧光强度与时间的变化关系上的方法。图 2.5-23 给出了一种典型的时间分辨的荧光测量装置。激光器发射的脉冲辐射光束被分成两束，一束激发试样，产生的荧光信号由光电倍增管接收后，输入盒式积分器。另一束由光敏二极管接收，转换为电信号后由触发器输出触发信号，控制盒式积分器的开门时间，对信号进行取样，开门时间的长短由电子学延时电路设定。通过固定荧光发射波长，在开门控制时间内进行扫描，即可得到荧光发射强度的衰变曲线。

用很短的脉冲光激发混合物的荧光体时，形成激发态荧光分子的群体，激发群体随时间而衰变，则在 t 时的荧光强度 I_t 为

$$I_t = I_0 e^{-t/\tau} \qquad (2.5\text{-}43)$$

$$\ln I_t = \ln I_0 - t/\tau \qquad (2.5\text{-}44)$$

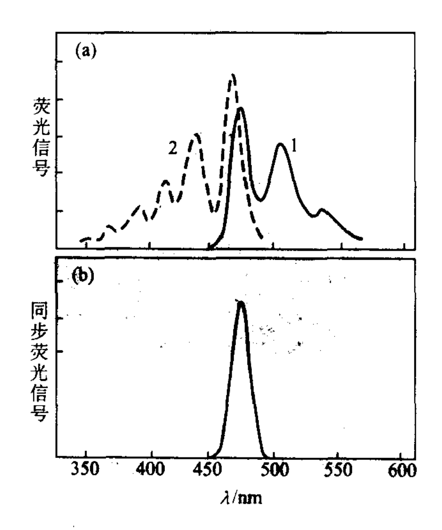


图 2.5-22　丁省的乙醇溶液的荧光光谱
（a）1—荧光光谱；2—激发光谱；
（b）固定 Δλ = 3 nm 的同步荧光光谱

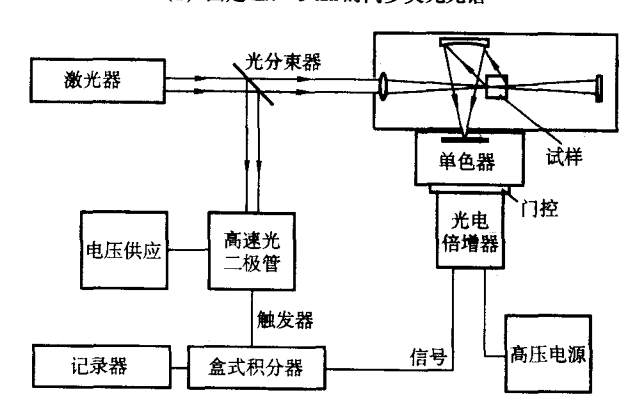


图 2.5-23　荧光的时间分辨测量

通过测量荧光强度随时间的变化，便可以用 $\ln I_t$ 对 t 做图。从线性的斜率求得荧光体的寿命 τ，从截距求得 I_0，它与荧光物质的浓度成正比。

时间分辨荧光的测量，除可以应用于金属络合物的荧光寿命的测定、还可以在痕量分析中消除干扰物和背景荧光的干扰，以及荧光体混合物中多组分含量的测定。

2.3.5　荧光测定的应用

（1）无机物分析

除少数几种无机离子外，一般无机物离子在溶液中都不显示荧光。用无机试剂分析无机离子的例子可见表 2.5-5。

表 2.5-5　典型的无机荧光试剂及应用

离子	试剂	波长 λ/nm		检出限
		激发光	荧光	/μg·mL⁻¹
As	Se（Ⅳ）	250	360	7.5
Bi	浓盐酸	312	410	0.01
CO_3^{2-}	Se（Ⅳ）	250	360	8.8
Se	盐酸	258	350	1.0
Se	高氯酸	260	355	0.1
Fe^{2+}	Se（Ⅳ）	250	360	5.6
I^-	Se（Ⅳ）	250	360	0.6
Os	Se（Ⅳ）	250	360	0.5
Pb	盐酸	270	480	0.1

续表 2.5-5

离子	试剂	波长 λ/nm		检出限 /μg·mL⁻¹
		激发光	荧光	
Pb	氢溴酸	242	272	0.01
Tl	盐酸	242	272	0.05
Tl	氢溴酸	223	428	0.05

但不少无机离子与有机荧光试剂可生成荧光络合物，因而就可对这些离子进行荧光定量分析。荧光三元络合物和胶束增敏作用也能应用于荧光测量，目前可以用形成荧光络合物测定的无机元素已达 60 多种，其中铍、铝、硼、镓、硒、镁以及某些稀土元素用荧光法测定较为常见。用荧光猝灭法可测定氟、硫、氰离子以及铁、钴、镍、银等。典型的有机荧光试剂及应用见表 2.5-6。

表 2.5-6　典型的有机荧光试剂及应用

离子	试剂	波长 λ/nm		检出限 /μg·mL⁻¹	干扰
		激发光	荧光		
Al^{3+}	茜素紫酱 R	470	500	0.007	Be、Co、Cr、Cu、Th、Zr、F^-、NO_2、Ni、PO_4^{3-}
F^-	铝-茜素紫酱 R（荧光猝灭）	470	500	0.001	Be、Co、Cr、Cu、Th、Zr、Fe、Ni、PO_4^{3-}
$B_4O_7^{2-}$	安息香（二苯乙醇酮）	370	450	0.04	Be、Sb
Cd^{2+}	2-（邻-羟基苯）-苯并噁唑	365	蓝色	2	NH_3
Li^+	8-羟基喹啉	370	580	0.2	Mg
Sn^{4+}	黄酮醇	400	470	0.1	Fe、PO_4^{3-}、Zr
Zn^{2+}	安息香	—	绿色	10	Be、B、Sb、有色离子

（2）有机物分析

荧光法的高灵敏度和高选择性使其在有机物分析中的应用十分广泛，涉及医药、食品、生化、环境及材料等各个领域。

芳香族有机化合物具有共轭不饱和结构，大多能发射荧光，可直接进行荧光测定，如环境污染监测中的多环芳烃的定性和定量分析。

脂肪族有机化合物中，具有某些高度共轭体系的化合物，以及脂环化合物都能产生荧光。大多数脂肪族化合物，可以测定它们通过化学反应与有机试剂所形成的荧光化合物，例如甘油三酸脂可以先水解，再氧化成甲醛，然后测定甲醛与有机试剂所形成的荧光化合物。

有机酸及糖类化合物也能与有机试剂形成荧光化合物。

对于氨基酸、蛋白质、酶及核酸的分析和研究，荧光法也有很多的应用。它也为研究生物活性物质同核酸相互作用，以及研究蛋白质的结构和机能提供了有用的工具。

2.4　磷光分析法

磷光产生的机理与荧光有所不同，其主要特点为

1）磷光的寿命要比荧光长。因为磷光的发射是激发三重态 T_1 到 S_0 的跃迁，它属自旋禁阻跃迁，速率常数要小得多，因此寿命较长，在 $10^{-2} \sim 10$ s。为了获得较强的磷光，在分析中，必须考虑增大试样的刚性，例如在低温下测定、将试样固定在载体上、使试样形成分子缔合物等方法。

2）重原子和顺磁性离子的存在，对磷光的寿命和辐射强度的影响极其敏感。由于他们的存在，促进了 S_1 到 T_1 的体系间跨越，使磷光增强。因此，在分析中常采用含有重原子的溶剂如碘乙烷、溴乙烷，也使用银盐、铅盐等重原子盐类以及顺磁性离子。

2.4.1　磷光强度同溶液浓度的函数关系

磷光的量子产率 φ_p 可以表达为

$$\varphi_P = \varphi_{ST} \times \frac{k_p}{k_p + \Sigma k_j} \tag{2.5-45}$$

式中，k_p 为磷光发射的跃迁速率常数；ΣK_j 为与磷光过程相竞争的，从 T_1 态发生的全部单分子非辐射去活化过程速率常数之和；φ_{ST} 为 $S_1 \rightarrow T_1$ 体系间跨越的效率。有

$$\varphi_{ST} = \frac{k_{ST}}{k_{ST} + k_F + \Sigma K_i} \tag{2.5-46}$$

式中，k_{ST} 为 $S_1 \rightarrow T_1$ 的跃迁速率常数；k_F 为 $S_1 \rightarrow S_0$ 的荧光发射的速率常数；ΣK_1 为除 k_{ST} 外的单重激发态 S_1 非辐射去活化过程速率常数之和。

磷光强度 I_p，同荧光强度 I_F 一样与浓度 c 具有相似的表达式，当磷光物质在低浓度时有

$$I_p = 2.3\varphi_p I_0 \varepsilon bc \qquad (2.5\text{-}47)$$

当 I_0、b 不变时，令 $2.3\varphi_p I_0 \varepsilon b = K_p$，得

$$I_p = K_p c \qquad (2.5\text{-}48)$$

2.4.2 磷光的测量

测量磷光的仪器与荧光分析仪器基本相似，称为磷光光度计，只需要在荧光分析仪上附加一个机械切光器，把磷光与光源的散射光及衰变较快的荧光分离开来。机械切光器有两种结构，如图2.5-24所示。调节转筒式磷光计转速，使磷光计的孔在荧光已消失（荧光寿命短），而磷光仍在发射时正对荧光单色器狭缝，此时仅接收到磷光发射的信号。通过控制圆筒旋转速度，还可测出不同寿命的磷光。转盘式结构的原理与转筒式相似。

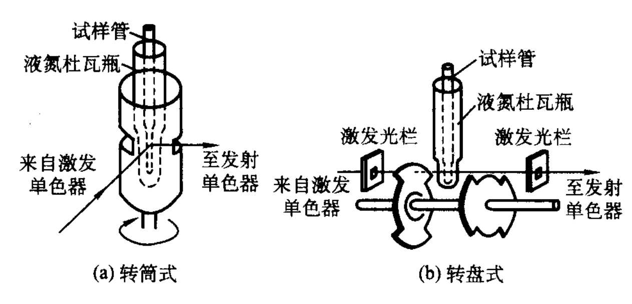


图2.5-24 磷光计的两种形式

除了机械切光器外，磷光计还需要一个充有液氮的石英杜瓦瓶，因为磷光的测量一般是在低温下进行，被测量试样需盛放于直径为1 mm石英管内，使用EPA混合溶剂（二乙醚 :异戊烷:乙醇为5:5:2），并放入充有液氮的石英杜瓦瓶中。

2.5 磷光分析法及其应用

2.5.1 磷光分析法

为了减少非辐射跃迁对磷光发射的影响，常规的磷光法采用在低温下测量。磷光分析已逐渐成为稠环芳烃和石油产物及环境监测分析的重要手段。此外，低温磷光法还用于分析DDT等52种农药及生物碱、植物生物激素等。同时还广泛地应用于生物体液中痕量药物的分析，例如用于人体血液中的阿司匹林、普鲁卡因、苯巴比妥、可卡因、磺胺等药物，维生素 K_1、K_2、B_1 和E等的测定。

经研究发现，室温下吸附于固体表面的有机化合物会发射磷光，在此基础上，室温下的磷光分析有了较大的发展。

(1) 固体表面的室温磷光分析

其方法是用滤纸、硅胶、氧化铝、硅橡胶、石棉、玻璃纤维、乙酸钠、溴化钾、纤维素、淀粉、蔗糖、表面吸附着无机盐类的塑料板等作为载体，将磷光化合物牢固地束缚在载体上，增加了磷光分子的刚性，减少了失活。

室温磷光分析法已作为稠环芳烃和杂环化合物的快速灵敏分析手段。此法已用于测定合成燃料、空气尘粒和煤液化试样中的稠环芳烃。室温磷光分析法在药物和生物物质分析方面已有：腺嘌呤、鸟嘌呤、对-氨基苯甲酸及盐酸柯卡因、色氨酸、酪氨酸、色氨酸甲酯等的测定方法。近年来，用固体表面室温磷光法检测杀鼠灵、蝇毒磷、萘乙酸、草萘胺等10余种农药或植物生长激素，也取得了进展。

(2) 胶束稳定溶液的室温磷光分析

利用含重原子溶剂加入表面活性剂或环糊精大分子，使得磷光团结合进入所形成的胶束中或环糊精大分子中，减少了磷光分子因热运动碰撞去活，使磷光发射增强，同时与通氮气除氧等手段相结合，就能在室温下进行溶液测定。如含有表面活性剂十二烷基磺酸钠中，加入重原子离子Tl（Ⅰ），用化学法除氧后，可测量到萘、芘、联苯等物质的室温磷光，其检出限为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ mol/L。

(3) 敏化溶液的室温磷光分析

被分析物质分子受激发后，并不发射荧光，而经体系间跨越到其三重态D*（T_1），成为能量供体（D），此时如有某种能量受体物质（A）存在时，发生分析物质D*（T_1）到受体的三重态A*（T_1）的能量转移，最后当受体从A*（T_1）返回到基态A（S_0）时就发射出室温磷光，从而可以间接测定分析物质D的含量。其能量转移如图2.5-25所示。

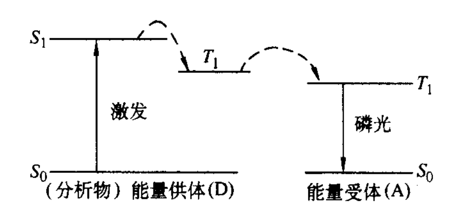


图2.5-25 敏化磷光能量转移

常用的受体有1，4-二溴萘、联乙酰等。使用该方法，可以检测低至 10^{-9} mol/L的可卡因。

2.5.2 磷光分析法的应用

磷光分析法与荧光分析法相类似，在医药、农药、食品、生化、环境及材料等各个领域得到了广泛的应用。并与荧光法互相补充，成为痕量有机物分析的重要手段。除了直接在低温、室温下测定外，还可以与色谱分析相结合。

其主要应用有稠环芳烃和石油产物的分析，已应用于测定合成燃料、空气尘粒和煤液化试样中的稠环芳烃；农药、生物碱和植物生长激素的分析，低温磷光法已可用于分析50多种农药，以及许多种生物碱和植物生物激素；生物体液中痕量药物的分析，例如血清、血浆中测定阿斯匹林、普鲁卡因、苯巴比妥、可卡因、磺胺类药物、维生素等。在生物活性物质分析、表征细胞核组份、研究蛋白质结构等方面的应用也有着广阔的前景。表2.5-7给出了某些多环芳烃的室温磷光分析的检出限。

表2.5-7 某些多环芳烃的室温磷光分析

化合物	激发波长/nm	发射波长/nm	加入重原子	检出限/ng
吖啶	360	640	$Pb(Ac)_2$	0.4
苯并（a）芘	395	698	$Pb(Ac)_2$	0.5
苯并（e）芘	335	545	CsI	0.01
2，3-苯并芴	343	505	NaI	0.028
咔唑	296	415	CsI	0.005
䓛	330	518	NaI	0.03
1，2，3，4-二苯并蒽	295	567	CsI	0.08
1，2，5，6-二苯并蒽	305	555	NaI	0.005
1，3H-二苯并（a，i）咔唑	295	475	NaI	0.002
荧蒽	365	545	$Pb(Ac)_2$	0.05
芴	270	428	CsI	0.2
1-萘酚	310	530	NaI	0.03
芘	343	595	$Pb(Ac)_2$	0.1

2.6 化学发光分析法

利用某些化学反应产生的分子发光现象而建立起来的分析方法，称为化学发光分析。某些物质吸收了化学反应产生的化学能，使反应产物分子激发，处于激发态的分子由激发态回到基态时，便发射一定波长的光，这个过程称为化学发光过程。发生在生物体系中的化学发光叫做生物发光。



2.6.1 基本原理

物质 R 在进行化学反应时，吸收了化学反应的化学能，使反应产物 P 处于激发态 P^*，这个激发态 P^* 也可能把能量传递给另一个化学受体 A，使之成为激发态 A^*，当激发态 P^* 或 A^* 回到基态时，就发射出光辐射，表达为

$$R \rightarrow P^* \longrightarrow P + h\nu \qquad (2.5\text{-}49)$$

$$R \rightarrow P^* \xrightarrow{+A} A^* \rightarrow A + h\nu \qquad (2.5\text{-}50)$$

由于它们以光辐射去活的途径回到基态的过程与荧光或磷光的发射过程相同，因此，化学发光光谱与对应物质的荧光光谱或磷光光谱十分相似。

化学发光的发生必须满足以下条件：①化学发光反应必须能提供足够的能量，使基态分子激发。氧化还原反应和裂解反应能满足这一要求。②反应的能量至少能被一种物质分子所吸收，并生成激发态。③处于激发态的分子必须能释放出光子或者转移它的能量给另一个分子，使该分子激发，然后以光辐射的形式返回基态。

每一个化学发光反应，都具有其特征的化学发光光谱和化学发光效率。化学发光效率 φ_{CL} 可表示为

$$\varphi_{CL} = \frac{\text{发光的分子数}}{\text{参加反应的分子数}} = \varphi_{CE}\varphi_{EM} \qquad (2.5\text{-}51)$$

式中，φ_{CE} 为生成激发态产物分子的化学激发效率；φ_{EM} 为激发态分子的发光效率；φ_{CL} 为化学发光效率，又称为化学发光的总量子产率。

化学发光反应的发光强度 I_{CL} 可以用单位时间内发射的光子数表示，它与化学发光分子浓度有关。可以表示为

$$I_{CL}(t) = \varphi_{CL} \times \frac{dc}{dt} \qquad (2.5\text{-}52)$$

式中，I_{CL}（t）为表示 t 时刻化学发光强度；φ_{CL} 为与分析物有关的化学发光效率；dc/dt 为分析物参加反应的速率。并有化学发光强度的积分值与反应物浓度成正比，即

$$\int I_{CL}(t)dt = \varphi_{CL}c \qquad (2.5\text{-}53)$$

因此，可以根据测定已知时间范围内发光总量实现对反应物的定量测定。

化学发光的测量仪器比较简单，在样品室中进行的化学发光可直接由光检测器（如光电倍增管）接受记录。

2.6.2 化学发光反应及应用

化学发光反应可以分为直接发光，如式（2.5-49）所示，和间接发光，如式（2.5-50）所示两大类。按反应体系的状态又可以分为气相及液相这两大化学发光反应。

（1）气相化学发光反应

已应用的气相物质的化学发光反应有：①乙烯与臭氧（1:1）的化学发光反应；②一氧化氮与臭氧（1:1）的化学发光反应；③SO_2、NO、CO 与原子氧的化学发光反应。这些反应可用于大气污染检测，测定灵敏度均可达到 1 ng/mL。

（2）液相化学发光反应

液相反应中除了发光物质外，一般还需要合适的氧化剂和催化剂。重要的发光物质有以下几种：

1）鲁米诺（3-氨基苯二甲酰肼）　$\lambda_{max} = 425$ nm；

2）洛粉碱（2，4，5-三苯基咪唑）　$\lambda_{max} = 530$ nm；

3）光泽精（*N*，*N*-二甲基二吖啶硝酸盐）

$\lambda_{max} = 470$ nm。

这些化学发光反应的速率很慢，当某些金属如 Co（Ⅱ）、Cu（Ⅱ）、Ni（Ⅱ）、Cr（Ⅲ）、Fe（Ⅲ）、Mn（Ⅱ）、Hg（Ⅱ）、Au（Ⅱ）、Os（Ⅵ）等存在时会催化这一反应，增强发光强度，利用这一现象就可以来测定这些金属离子含量。用此法已用于测定天然水中或废水中的金属离子。

化学发光分析在生物和医学研究中有着重要应用，可检测一些有机物如铁血红素、甲醛、葡萄糖、抗坏血酸、烯、甾族化合物及多环芳烃等有机物，例如在葡萄糖氧化酶作用下生成葡萄糖酸和 H_2O_2，利用 H_2O_2 与鲁米诺的化学发光反应就可以测定葡萄糖含量。

3 原子吸收光谱分析法

被测元素气相状态下的的基态原子，对该元素的原子共振辐射有着强烈的吸收，以此为基础建立起的定量分析方法称为原子吸收光谱法。

原子吸收光谱法具有检出限低（非火焰法可达 10^{-11} ~ 10^{-14} g）、选择性好、应用范围广（可分析 70 多种元素）等优点，是无机痕量分析的重要手段之一。采用间接法还可测定卤族元素、硫、氮等非金属元素。

3.1 基态原子的共振吸收

处于基态的原子，吸收由空心阴极灯发射出的该原子的共振辐射，吸收的大小是与其处于基态的原子数成正比的，这便是原子吸收光谱进行定量分析的基础。

根据热力学原理，原子蒸气在一定温度下达到热平衡时，原子基态和激发态的数目遵循玻尔兹曼（Boltzmann）公式

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{g_i}{g_0} \times \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \qquad (2.5\text{-}54)$$

对某一元素原子光谱线，可以根据该式计算一定温度下的 N_i/N_0 值。在一般的火焰温度（2 000 ~ 3 000 K）下，计算表明，原子蒸气中激发态原子数目（N_i）只占基态原子数目（N_0）的 10^{-3} ~ 10^{-15} 左右。即使在其他温度较高的激发光源中，激发态原子占原子总数的比例也很小。所以在通常的原子吸收光谱分析的测定条件下，原子蒸气中参与产生吸收光谱的基态原子数可以近似地看作等于原子总数。

3.1.1 原子吸收谱线的轮廓

原子吸收谱线是有着一定宽度的，通常称为谱线的轮廓。其特征可用中心频率 ν_0 或中心波长 λ_0，半宽度频率 $\Delta\nu$ 或半宽度波长 $\Delta\lambda$ 来描述。中心频率是在谱线的最大吸光系数处，而半宽度是中心频率（波长）吸光系数极大值一半处的谱线轮廓上两点之间的频率（波长）差。图 2.5-26 表示了谱线的频率（或波长）对吸收系数 k_ν 的关系。

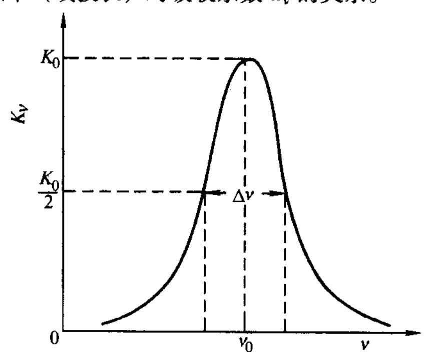


图 2.5-26　原子吸收光谱线的轮廓

决定谱线宽度的因素有

1）自然宽度 $\Delta\nu_N$。在没有任何外界影响条件下，谱线所固有的宽度。原子激发态的平均寿命在 10^{-8} s，根据海森伯（Heisenberg）测不准原理，可以据此估算出原子谱线的自然宽度约在 10^{-5} nm 数量级。

2）多普勒变宽 $\Delta\nu_D$。多普勒变宽又称为热变宽，是由于原子无规则的热运动产生的。当火焰中的吸光的基态原子向着光源方向运动时，由于多普勒效应，相对于该基态原子，光源辐射的频率就会变高即波长变短，因此基态原子将

吸收较低频率的辐射，反之，当原子背着光源方向运动时，被吸收的频率较高即波长较短。这样就形成了多普勒变宽。当处于热力学平衡态时，谱线的多普勒变宽可以表示为

$$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \left(\frac{2RT\ln 2}{Ac^2}\right)^{1/2} = 7.16\times10^{-7}\nu_0 \ (T/A)^{1/2} \qquad (2.5\text{-}55)$$

式中，ν_0 为谱线的中心频率；R 为摩尔气体常数；T 为热力学温度；c 为光速；A 为相对原子质量。

多普勒变宽一般在 10^{-3} nm 数量级。

3）压力变宽 吸收辐射后的激发态的原子与吸收区内的原子或分子相互碰撞，使其在激发态的存在时间比正常寿命要短，从而引起能级的能量稍有变化，使吸收光量子频率发生改变而导致的谱线变宽，称为压力变宽。它有两种情况：①吸收原子与非同种原子的其他粒子碰撞而产生的压力变宽，称为洛伦茨（Lorentz）变宽 $\Delta\nu_L$，一般也在 10^{-3} nm 数量级；②吸收原子与同种原子碰撞而产生的压力变宽，称为共振变宽或称赫鲁兹马克（Holtsmark）变宽 $\Delta\nu_H$。在通常条件下，起主要作用的是前者即洛伦茨变宽，而共振变宽只有在被测元素浓度较高时才有影响。原子吸收法中被测物质相对于基体总是低浓度的，因此，共振变宽可以忽略。

此外，由于在外加电场或带电粒子、离子形成的电场及磁场的作用下，能引起能级的分裂使谱线变宽的分别称为斯托克（Stark）变宽和塞曼（Zeeman）变宽。在原子吸收光谱法中，这种变宽效应一般不大。

原子吸收光谱分析时，火焰的温度约在 1 000 ~ 3 000 K，外来气体压力为一个大气压，此时，吸收谱线的变宽主要由多普勒变宽和洛伦茨变宽决定，总宽度约在 10^{-3} nm 数量级。吸收谱线的形状及中心部分主要由多普勒变宽支配，而两翼则受洛伦茨变宽支配。当原子吸收测量的共存原子浓度很小时，特别是采用无火焰原子化器时，多普勒变宽将占主导地位。

3.1.2 原子吸收值与原子浓度关系

（1）积分吸收

将原子吸收谱线沿吸收线轮廓进行吸收系数的积分称为积分吸收系数，简称积分吸收，它表示全部吸收能量的强度。根据爱因斯坦理论，谱线的积分吸收系数可表达为

$$\int k_\nu \mathrm{d}\nu = \frac{\pi e^2}{mc}\times fN_0 \qquad (2.5\text{-}56)$$

式中，e 为电子电荷；m 为电子质量；c 为光速；N_0 为处于基态的原子浓度；f 为吸收跃迁的振子强度。

振子强度是指每个原子中能被入射光激发的平均电子数，它正比于原子对特定波长辐射的吸收几率。

如果能测得待测元素谱线的积分吸收，在固定的实验条件下，即可求出该待测元素的浓度。但是，对谱线宽度仅为 10^{-3} nm 数量级的光谱线进行扫描来测量积分吸收，这就需要分辨率很高的色散仪器，同时还要有足够的单色光强度，实际上难以实现。

（2）峰值吸收及其测量

1955 年，沃尔什提出：在温度不太高的稳定火焰条件下，峰值吸收与火焰中的被测元素的原子浓度也成线性关系。峰值吸收即为吸收线中心频率处的吸收系数，或称峰值吸收系数 K_0。

在通常原子吸收测量条件下，原子吸收谱线中心部分的轮廓取决于多普勒变宽，其中心吸收系数为

$$K_0 = \frac{2}{\Delta\nu_D}\times\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\times\frac{\pi e^2}{mc}\times fN_0 \qquad (2.5\text{-}57)$$

可以看出原子吸收峰值波长的吸收系数 K_0 正比于原子浓度 N_0。因此，可以用峰值吸收的测量来代替积分吸收的测量，求得原子的浓度。

测量峰值吸收，在实践上可以应用锐线光源如空心阴极灯。锐线光源是指所发射的谱线和原子吸收线的中心频率一致，都在 ν_0 处，而发射线的半宽度 $\Delta\nu_e$（相当于 0.000 5 ~ 0.002 nm）要比吸收线的 $\Delta\nu_a$（相当于 0.001 ~ 0.005 nm）小得多。在发射线很窄的轮廓内的原子吸收系数可以认为不随频率而改变，并等于中心频率 ν_0 处的吸光系数 K_0，见图 2.5-27。

假设：①吸光原子在火焰中的分布是均匀的，浓度为 N_0，一束强度为 I_0 的平行光通过厚度为 L 的原子蒸气，一部分光被吸收，透过的光强度 I 服从吸收定律；②在原子吸收测量时，试样中被测元素的浓度将按稳定比例转化为基态原子。即有

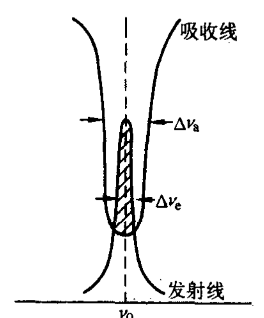


图 2.5-27 峰值吸收测量示意图

$$A = 0.434\,3\times\frac{2}{\Delta\nu_D}\times\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}\times\frac{\pi e^2}{mc}\times fL\alpha c \qquad (2.5\text{-}58)$$

式中，A 为原子吸收的吸光度值；c 为试样中待测组分浓度；L 为平行光通过的原子蒸气厚度；α 为待测组分浓度转化为原子基态的比例系数。

由式可知，原子吸收的吸光度值与多普勒变宽 $\Delta\nu_D$ 成反比。当实验条件固定时，即温度、吸收光程、进样方式等一定时，式（2.5-58）可记为

$$A = Kc \qquad (2.5\text{-}59)$$

式中，K 为常数。

式（2.5-59）就是原子吸收定量分析的依据。

3.2 原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计一般由光源、原子化器、单色器、检测器、记录显示系统等五部分组成。见图 2.5-28。

使用火焰原子化器测量时，火焰组分会发射带状的分子辐射，这些发射将干扰原子吸收。使用单色器可以除去火焰中大部分辐射，但还需对光源发射进行进一步调制，使原子吸收经调制的信号与火焰发射的直流信号加以分离。早期的仪器，将光源进行机械调制，即在火焰和光源之间加上按一定频率旋转的扇形切光器，将光源的直流信号切割成方波。目前则利用光源供电方式调制，即采用方波、矩形波、脉冲等供电方式，检测系统采用相应的交流放大、相敏检波等，可以将火焰中发射的直流信号滤掉。

3.2.1 锐线光源

光源的作用是发射出供被测元素吸收的特征谱线。对其基本要求是：①发射的待测元素的特征谱线半宽度应比测量吸收线的半宽度要小得多，即是锐线光源；②辐射出的特征谱线，要有足够的强度，它与被测元素吸收线应具有相同的中心波长；③辐射光稳定、背景小；④光谱纯度高，无干扰谱线等。目前应用最广泛的是空心阴极灯，此外还有蒸气放电灯，如汞灯、钠灯以及高频无极放电灯等。

空心阴极灯的结构如图 2.5-29 所示。在空心阴极灯中，只要采用不同的元素作为阴极的内衬元素，便可以发射出不同元素的特征谱线。



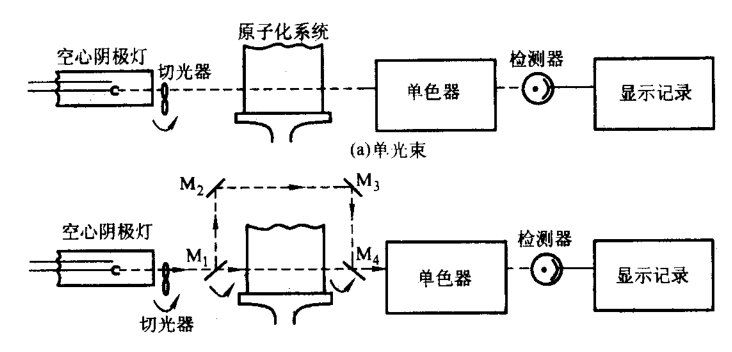


图 2.5-28　原子吸收分光光度计示意图

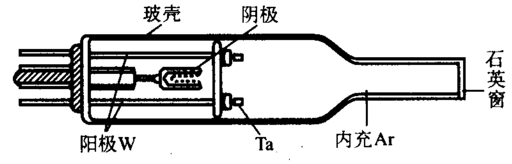


图 2.5-29　空心阴极灯结构示意

影响空心阴极灯特性的因素有：

1）灯电流的影响。灯电流不宜过大，对于易挥发元素，容易造成热蒸发作用的增强，导致原子浓度的增加，容易产生自吸；对于不挥发的元素，则会有溅射作用的增强，引起阴极温度的升高，增加了原子的碰撞，使得多普勒效应增强。

2）内充载气的影响。载气的电离电位决定了空心阴极发射共振线的效率和性质，一般用电离电位较低的 Ar 和 Ne 作为载气，发射的则主要是原子线。载气压力不仅影响发射强度，而且影响发射谱线中原子线与离子线的强度比，对于特定元素的空心阴极灯，各有最合适的载气和载气压力。

3）供电方式的影响。在相同的灯电流条件下，脉冲供电要比直流供电发射强度大。

3.2.2　原子化器

原子化器的功能是提供能量，使试样完成原子化。元素测定的灵敏度、准确度，以至于干扰等在很大程度上与原子化的程度有关。因此要求原子化器有尽可能高的原子化效率。常用原子化器可分为两大类：火焰原子化器和非火焰原子化器。

（1）火焰原子化器

利用化学火焰方法在火焰原子化器中使物质分解并原子化的方法称为火焰原子化法。

1）火焰原子化器　火焰原子化器主要由雾化器和燃烧器两部分组成。

雾化器的作用是将溶液试样引入，并雾化。常见的是气动雾化，即吸入的试样溶液被高速气流分散，冲击在撞击球上，形成微米级直径雾粒的气溶胶。再在雾化室里与燃气和助燃气混合均匀后进入燃烧器。

燃烧器的作用是产生火焰，并使进入火焰的试样气溶胶蒸发、原子化。主要要求火焰稳定、原子化效率高、噪声小。

2）化学火焰　在火焰原子吸收光谱法中，常用的火焰见表 2.5-8。

火焰的温度是影响原子化效果的基本因素。它与化学火焰的类型和组成有关。在同一火焰中，它也与火焰的高度、位置有关，见图 2.5-30。

表 2.5-8　常用火焰的燃烧特性

燃气	助燃气	燃烧速度/cm·s^{-1}	火焰温度/K
乙炔	空气	160	2 500
乙炔	氧化亚氮	180	2 990
丙烷	空气	82	2 198

火焰的氧化还原气氛将影响化合物的分解及难离解化合物的形成。可以通过调节燃助比来控制氧化还原气氛。按燃助比不同火焰可以分为三类：

① 化学计量火焰　即燃助比与燃烧的化学反应计量关系相近的火焰，又称为中性火焰。其特点是温度高、噪声小、稳定，适合于多种元素的测定。如乙炔－空气火焰，当其燃助比为 1:4 的中性火焰时，可用于测定 30 余种元素。

② 富燃火焰　即燃助比大于化学计量比的火焰。由于助燃气不足，燃烧不完全，其温度略低于化学计量火焰，火焰具有还原性。这类火焰噪声很大，干扰较多。如乙炔－空气火焰的燃助比大于 1:3 时，它适用于测量较易形成难熔氧化物的元素 Mo、Cr、稀土等。

③贫燃火焰　即燃助比小于化学计量比的火焰。燃气相对不足，燃烧充分，火焰具有氧化性，这类火焰能进行原子吸收的区域很窄。如乙炔－空气火焰的燃助比小于 1:6 时，它适用于测定不易氧化的元素，Ag、Cu、Ni、Co、Pd 等。

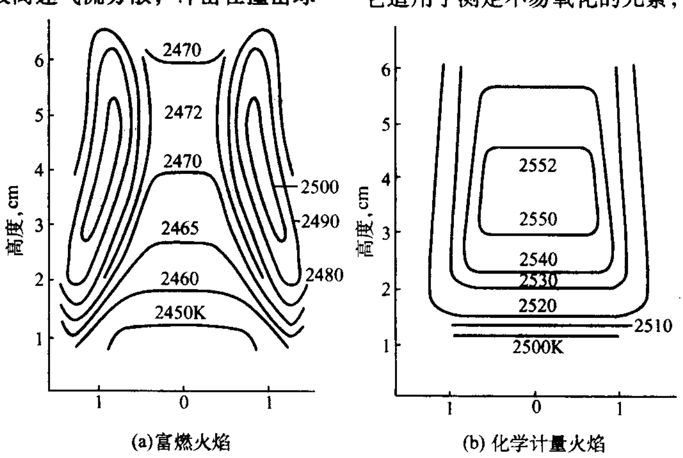


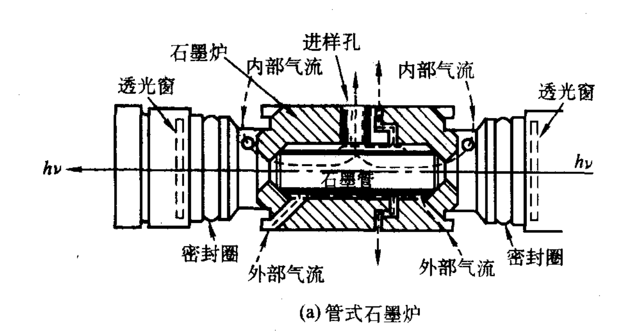
图 2.5-30　空气－乙炔火焰的温度分布

在选择原子吸收法的火焰时，应根据测量元素的性质、火焰的特性综合考虑。乙炔－空气是应用最广泛的火焰，它温度高、稳定、噪声小、重现性好，能应用于30余种元素的测定。其次是乙炔－氧化亚氮火焰，温度可达3 000 K，是现今使用广泛的高温火焰，而且还有很强的还原性，这两个特点使它能分解许多难离解元素的氧化物，并原子化，如Al、B、Be、Ti、V、W、Ta等元素。这一火焰的应用使原子吸收光谱法测量扩大到70余种元素。对于低温离解的Pb、Zn等化合物，用空气－丙烷等低温火焰比高温火焰有更大的吸收。氢火焰在短波区的有良好的透射性能更适合于分析线在短波区的元素测量，如As、Se、Sb、Zn、Pb等元素。

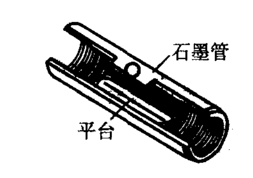
（2）非火焰原子化器

火焰原子化器的缺点是原子化效率不高，火焰中的自由原子浓度很低。应用非火焰原子化器可以提高原子化效率，提高测量的灵敏度。非火焰原子化器有多种类型，其中以石墨管炉应用广泛。

1）石墨管炉原子化　它由石墨管炉、加热电源、惰性气体保护系统和冷却水系统组成，结构如图2.5-31a。其工作原理是，试样进入由Ar保护的石墨炉管内，管两端加以低电压（10～25 V）大电流（可达500 A）后，产生高温（3 000 K），使试样原子化。与火焰原子化产生的信号不同，石墨管炉原子化得到峰形的瞬态信号，分析元素的量与峰高或峰面积成正比。



(a) 管式石墨炉



(b) 带石墨平台石墨管剖面

图2.5-31　石墨炉原子化器示意图

石墨管炉原子化比火焰原子化消耗样品少，适用于分析量少的试样，对悬浮样、乳浊样、有机物、生物材料等样品可直接进样。灵敏度高，其绝对灵敏度达10^{-12}～10^{-14} g。其缺点是分析结果精密度比火焰原子化法要差，基体效应、化学干扰多，记忆效应较严重。

2）石墨平台原子化　它是将全热解石墨片置于石墨管炉中，由于石墨平台与管壁紧密接触，见图2.5-31b，加热石墨管时，平台由管壁辐射间接加热，产生滞后效应，置于平台上的试样也因此而滞后加热。与石墨炉管壁蒸发相比较，平台上蒸发的蒸气进入温度更高且稳定的气相中，被测元素的原子化也就更充分，伴生组分的干扰下降，基体干扰得以改善，更提高了高挥发元素的测定精密度和灵敏度，也延长了石墨管的使用寿命。

3）探针原子化　探针原子化是将试液置于石墨或金属探针上，并在探针上进行干燥，待石墨炉加热到所需要的设定温度时，将放有试样的探针快速插入石墨炉内，探针自身同时迅速升温，使试样迅速蒸发原子化。制作探针的材料有石墨、钽片钽丝、钨丝等。

探针原子化法的主要优点有：①由于升温迅速，使得原子化过程中产生的分子形态也可以被迅速原子化；②石墨炉可以多次重复使用。

（3）低温原子化法

低温原子化法利用化学反应方法预处理试样，使其在室温至摄氏几百度的条件下原子化，因此又称化学原子化法。主要有汞的冷原子化法和氢化物原子化法。

1）冷原子化　将汞化合物分解为Hg^{2+}后，用氯化亚锡将其还原为汞原子，利用汞在室温下有很高的蒸气压这一性质，用N_2或空气将汞蒸气送入吸收池内测量吸光度。检出限可达0.2 ng/mL。

2）氢化物原子化法　对于As、Se、Te、Sn、Ge、Pb、Sb、Bi等元素，可在一定酸度下，用$NaBH_4$还原成易挥发、易分解的氢化物，如AsH_3、SnH_4等，再由载气送入置于吸收光路中的电热石英管内，氢化物被分解为气态原子，即可测定其吸光度。其检出限比火焰法低1～3个数量级，选择性好，干扰少。这种氢化物发生的气体注入进样技术也被应用于ICP－AES及AFS的测量。

3.3　原子吸收干扰及其消除方法

虽然原子吸收光谱法要比光度分析法、发射光谱法及电化学分析法的干扰要少得多，但由于分析问题本身的复杂性，有时还会出现较大的干扰，主要有光谱干扰、背景干扰、物理干扰和化学干扰。

3.3.1　光谱干扰及其消除

（1）与光源发射有关的光谱干扰

通常有以下几种情况：①空心阴极灯除了发射很强的元素共振谱线外，往往还发射其他谱线，如Ni空心阴极灯，在分析用的232.0 nm谱线边上还发射231.6 nm谱线，两者仅差0.4 nm。②空心阴极灯内的杂质会使灯产生连续背景，使测量灵敏度下降，可以通过在空心阴极灯两电极上反向加电压处理而得到克服。③阴极材料如有杂质，也会在分析线附近产生单色器不能分开的干扰谱线。④灯内载气发射的干扰谱线，例如铬灯的铬357.9 nm与灯中氩的357.7 nm发射线。以上这些干扰，一般可以采取更换空心阴极灯，减小单色器狭缝，增加灯电流等方法来加以抑制。

（2）光源发射的共振谱线的轮廓同火焰中干扰元素的吸收线重叠时造成干扰

仅管原子的吸收谱线要比原子发射的谱线少得多，但谱线重叠的干扰仍然存在。表2.5-9列出了相互有干扰的谱线。

表2.5-9　重叠干扰的谱线

光源辐射线 /nm	干扰吸收线 /nm	光源辐射线 /nm	干扰吸收线 /nm
Cu 324.754 0	Eu 324.753 0	Fe 327.445	Cu 324.396
Fe 271.902 5	Pt 271.903 8	Fe 338.241	Si 338.289



续表 2.5-9

光源辐射线 /nm	干扰吸收线 /nm	光源辐射线 /nm	干扰吸收线 /nm
Si 250.689 9	V 250.690 5	Fe 352.424	Ni 352.454
Al 308.215 5	V 308.211 1	Fe 460.765	Sr 460.733
Mn 403.307 3	Ga 403.298 2	Hg 285.242	Mg 285.213
Hg 253.652	Co 253.649	Hg 359.348	Cr 359.349
Sb 217.023	Pb 216.999	I 206.163	Bi 206.170
Ge 422.657	Ca 422.673	Ne 359.352	Cr 359.349
As 228.812	Cd 228.802	Pb 341.173	Co 241.162
Co 252.136	In 252.137	Pb 247.638	Pd 247.643
Fe 279.470	Mn 279.482	Sb 217.919	Co 217.894
Fe 285.213	Mg 285.213	Sb 231.147	Ni 231.059
Fe 287.487	Ga 287.424	Si 250.690	V 250.690
Fe 324.728	Cu 324.754	Zn 213.856	Fe 213.859

3.3.2 背景干扰及其消除

(1) 背景干扰

背景干扰发生于对原子吸收信号的测量过程，它是一种特殊形式的光谱干扰。有着以下几种情况。

1) 对火焰原子化器而言，火焰发射的连续光谱会干扰测定，通过单色器可以将大部分的连续光谱分离掉，但单色器通带区域内仍然有火焰辐射通过，可以对灯的发射谱线进行调制，将火焰的直流信号分离掉。

2) 更重要的干扰是背景吸收，它是一种宽频带的吸收。引起背景吸收有两部分原因。

① 分子吸收。这其中又包括：火焰的成分，如 OH、CH、CO 等分子基团吸收光源辐射；低温火焰中常存在碱金属和碱土金属的卤化物的吸收，如 NaCl、KCl、$CaCl_2$ 等双原子分子在波长小于 300 nm 的紫外区有吸收带；在高温火焰中碱土金属的氧化物或氢氧化物也会吸收辐射，如 $Ca(OH)_2$ 的吸收带干扰钡 553.56 nm 的吸收峰。

② 光的散射。火焰中的气溶胶固体微粒存在，会使入射光发生散射，产生高于真实值的假吸收，使结果偏高。

(2) 背景干扰的校正方法

由于背景吸收严重干扰原子吸收的测量，为此需要进行校正。石墨管炉原子化法中的背景干扰要比火焰原子化法更严重，必须扣除。

背景吸收干扰的校正方法，目前主要采用仪器技术来进行校正，主要有：

1) 利用邻近非共振线的校正法。用空心阴极灯发射的共振线，测得原子吸收和背景吸收的总吸光度 A_T，再用空心阴极灯中邻近共振线的非共振线测量，由于非共振线不会被原子共振吸收，却能被背景所吸收，得 A_B。两者的差值 $A_T - A_B = A$ 便是真实的原子吸收。

2) 利用氘灯或氢灯连续光源校正背景吸收。该装置如图 2.5-32 所示。

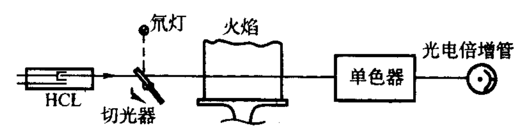


图 2.5-32 氘灯背景校正示意图

旋转镜切光器使空心阴极灯的锐线发射和氘灯的连续发射交替进入原子化器，锐线光源测得的吸光度值为原子吸收和背景吸收的总吸光度 A_T，连续光源测得的吸光度值为背景吸收 A_B。连续光源中被原子共振线吸收的部分所占的比例极小，可以忽略不计，因此 $A_T - A_B$ 即为校正后被测元素的吸光度值。

3) 利用塞曼效应校正背景。塞曼效应是指在磁场作用下简并的谱线发生分裂的现象。利用该效应来区分原子谱线的吸收和背景吸收，即为塞曼效应校正法。分为将磁场加在光源上的光源调制法和将磁场加在原子化器上的吸收线调制法两大类，并以后者应用广泛。

3.3.3 物理干扰及其消除

物理干扰主要产生于试样转移、气溶胶形成、溶剂蒸发、溶剂挥发及原子化等传质过程中，由于试样溶液与标准溶液物理性质和其他因素的差异，而引起的原子吸收光谱信号下降的效应，即称为物理干扰。此类干扰的特点是非选择性的，干扰因素包括有：影响试样喷入火焰速度的试样溶液黏度；影响雾滴大小及分布的试液的表面张力；影响蒸发速度及凝聚损失的溶剂蒸气压；影响试样溶液喷入量的雾化气体压力以及影响气溶胶脱溶、蒸发、解离速度的温度等。这些因素最终影响进入火焰中待测元素的原子数量。

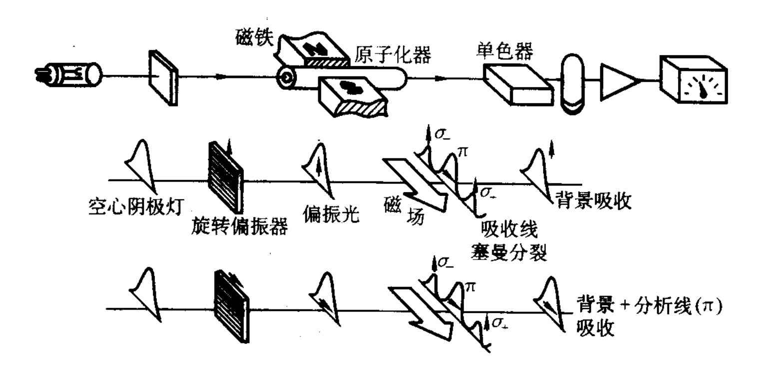


图 2.5-33 塞曼效应背景校正原理



当有大量基体元素存在于试样溶液时，总含盐量增加，一般总会使测量信号降低，这称为“基体效应”或称“溶解总固体效应”。这是由于大量基体在火焰中蒸发和离解会消耗大量热量，影响原子化效率，另外浓的溶液又大多黏而重，容易造成喷嘴口的部分堵塞，影响溶液雾化和喷入火焰的速率。

消除干扰的方法可以配制与待测试样溶液具有相似组分（溶剂和基体）的标准溶液或采用标准加入法。若待测组分含量较高时，可应用简单的稀释法。

3.3.4 化学干扰及其消除

（1）化学干扰

化学干扰主要产生于原子化过程中，由于待测元素与其他组分之间的化学作用所引起的元素原子化效率降低的效应，即称为化学干扰。它是原子吸收光谱法干扰的重要来源，特点是具有选择性，它对试样溶液中各元素的影响是不相同的，并随火焰强度、状态及部位，其它组分的存在、雾滴大小等条件而变化。原因是生成了更稳定、更难熔、更难离解的化合物；或者是形成了易挥发化合物造成了挥发损失；形成难挥发基体包裹或吸留了被测元素等。消除干扰的办法有以下几种。

1）选择合适的原子化条件。许多元素在火焰中易形成耐热氧化物或难挥发混合氧化物，利用合适特性的火焰和优化火焰条件，可促使它们分解，使化学干扰减小。例如使用高温火焰有利于难离解化合物的分解；使用还原性火焰或石墨炉原子化，可使难离解的氧化物还原、分解。

2）加入释放剂。加入释放剂与干扰元素形成更稳定的或更难挥发的化合物，使待测元素释放出来。如 PO_4^{3-} 干扰 Ca 的测定，是由于生成难挥发的 CaP_2O_7 化合物，加入释放剂镧、锶盐，它们与磷酸根可以生成比钙更稳定的磷酸盐，而把钙释放出来，从而消除干扰。

3）加入保护剂。加入保护剂使待测元素不与干扰元素生成难挥发化合物。保护剂一般为有机络合剂，它容易在火焰中被破坏，使金属元素易于原子化。如对于 PO_4^{3-} 干扰 Ca 的测定，也可以加入保护剂 EDTA，使其与钙生成 EDTA－Ca 络合物，这络合物在火焰中易原子化。

4）加入缓冲剂。在试样溶液和标准溶液中都加入超过缓冲量（指干扰不再变化的最低量）的干扰元素，达到控制干扰影响的目的。如用乙炔－氧化亚氮测定钛时，可以加入浓度为 2.00×10^{-4} 以上的铝，使铝对钛的干扰保持稳定。

释放剂、保护剂、缓冲剂又常称为干扰抑制剂，它们其实也是化学改进剂。（见3.4.2节）。常用的干扰抑制剂可见表2.5-10。

另外用标准加入法来控制化学干扰，是一种简便可靠而有效的方法。

表 2.5-10　常用的干扰抑制剂

试剂	类型	干扰元素	测定元素
1%Cs溶液	消电离剂	碱金属	K Na Rb
1%Na溶液	消电离剂	碱金属	Rb
1%K溶液	消电离剂	碱金属	Li Na Cs
La	释放剂	Al Si PO_4^{3-} SO_4^{2-}	Cs Na Rb
Sr	释放剂	Al Be Fe Se NO_3^- SO_4^{2-}	Mg Ca
Mg	释放剂	PO_4^{3-}	Mg Ca Ba
Ba	释放剂	Al Si SO_4^{2-} PO_4^{3-}	Ca
Ca	释放剂	Al Fe	Mg
Sr	释放剂	Al F PO_4^{3-}	Mg Sr
Mg + $HClO_4$	释放剂	Al F	Mg
Sr + $HClO_4$	释放剂	Al P Si SO_4^{2-}	Ca
Na Pr	释放剂	Al P B	Ca Mg
Na Sm Y	释放剂	Al P B	Sr
Fe	释放剂	Al P B	Ca Sr
La	释放剂	Si	Cu Zn
Y	释放剂	Al P	Cr
Ni	释放剂	Al B	Cr
甘油	保护剂	Al Si	Mg
$HClO_4$	保护剂	Al Fe Th 稀土 Si B Ti PO_4^{3-} SO_4^{2-}	Ca Mg
NH_4Cl	保护剂	Al	Na Cr
NH_4Cl	保护剂	Sr Ca Ba SO_4^{2-} PO_4^{3-}	Mo
NH_4Cl	保护剂	Fe Mo W Mn	Cr
乙二醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
氟化物	保护剂	Al	Be
甘露醇	保护剂	PO_4^{3-}	Ca
葡萄糖	保护剂	PO_4^{3-}	Ca Sr
水杨酸	保护剂	Al	Ca
乙酰丙酮	络合剂	Al	Ca
蔗糖	络合剂	B PO_4^{3-}	Ca Sr
EDTA	络合剂	SO_4^{2-} PO_4^{3-} F	Pb
EDTA	络合剂	Al SO_4^{2-}	Ca Mg
8-羟基喹啉	络合剂	Al	Ca Mg

当上述方法都不能收效时，便要采取化学分离和富集的方法，用得较多的是溶剂萃取、离子交换、沉淀分离，见第2章。

（2）电离干扰

在火焰中，部分原子失去电子形成离子，使基态原子数目降低，这种干扰称为电离干扰。电离干扰可用控制火焰温度的办法使原子的电离减少，但最有效的办法是加入消电离剂，它是一些易电离的元素如碱金属、碱土金属，通常在火焰中有较大程度的电离。当有大量的比待测元素更易电离的第二种元素存在时，可以抑制被测元素的电离。

3.4 原子吸收分析方法

3.4.1 定量分析

（1）定量分析校准方法

根据原子吸收的定量关系式即可进行定量分析。在原子吸收光谱定量分析中常用的校准方法有以下两种。

1）标准曲线法。为减小测量误差，系列标准溶液的吸光度应使其落在0.05～0.70之间。

2）标准加入法。标准加入法可以减少试样与标准溶液之间的差异，如基体、黏度等所引起的误差，其方法是：在若干份同样体积的试样中，分别加入不同量待测元素的标准溶液，稀释到一定体积后，分别测出其吸光度，用测得的吸光度 A 对原始试样（其加入标准溶液的浓度 c 为0）及加入



系列标准溶液的浓度 c 作一直线，求得此直线外延至横轴上的交点到原点的距离便可计算得到原始试样中待测元素的浓度。

(2) 原子吸收光谱分析方法的灵敏度

在原子吸收光谱法中，线性校准函数为式 (2.5-59)。该分析标准曲线的斜率，即为灵敏度，记为

$$S=\frac{\Delta A}{\Delta c} \tag{2.5-60}$$

为了便于比较不同元素的分析灵敏度，在原子吸收光谱法中，还常用 1% 吸收灵敏度，定义为能产生 0.004 4 吸光度（即 1% 透光度）时，试样溶液中待测元素的浓度 ($\mu g/mL$)。IUPAC 建议将 1% 吸收灵敏度叫做特征浓度 c_0。以绝对量表示的 1% 吸收灵敏度称为特征质量 m_0。特征浓度 c_0 和特征质量 m_0 愈小，表示方法愈灵敏，见表 2.5-11。

表 2.5-11　原子吸收光谱的分析线及其 1% 吸收灵敏度

元素	波长 /nm	火焰法 /$\mu g \cdot mL^{-1}$	石墨炉法 /g	元素	波长 /nm	火焰法 /$\mu g \cdot mL^{-1}$	石墨炉法 /g
Ag	328.07	0.05	1.3×10^{-12}	Mo	313.26	0.2	1.1×10^{-11}
Al	309.27	0.8	1.3×10^{-11}	Na	589.00	0.01	1.4×10^{-12}
As	193.64	0.6	1.9×10^{-11}	Ni	232.00	0.1	1.7×10^{-11}
Au	242.80	0.18	1.2×10^{-11}	Os	290.91	1	3.4×10^{-9}
B	249.68	35	7.5×10^{-8}	Pb	283.31	0.20	5.3×10^{-12}
Ba	553.55	0.4	5.8×10^{-11}	Pd	247.64	0.5	1.0×10^{-10}
Be	234.86	0.05	2.5×10^{-13}	Pt	265.95	2.5	35×10^{-10}
Bi	306.77	2.2	3.1×10^{-11}	Rb	780.02	0.5	5.6×10^{-12}
Ca	422.67	0.06	5.0×10^{-12}	Re	346.05	15	1.0×10^{-9}
Cd	228.80	0.01	3.6×10^{-13}	Rh	343.49	0.15	6.7×10^{-11}
Co	240.71	0.08	3.3×10^{-11}	Ru	349.89	2.0	1.4×10^{-10}
Cr	357.87	0.05	8.8×10^{-12}	Sb	217.68	0.5	1.2×10^{-11}
Cs	852.11	0.5	1.1×10^{-11}	Se	196.09	0.1	2.3×10^{-11}
Cu	324.75	0.04	7.0×10^{-12}	Si	251.61	2.0	1.2×10^{-10}
Fe	248.33	0.08	3.8×10^{-11}	Sn	286.33	10	4.7×10^{-11}
Ga	287.42	2.3	5.6×10^{-9}	Sr	460.73	0.04	1.3×10^{-11}
Ge	265.16	1.5	1.5×10^{-10}	Te	214.28	0.5	3.0×10^{-11}
Hg	253.65	5	3.6×10^{-6}	Ti	364.27		1.8×10^{-10}
In	303.94	0.9	2.3×10^{-11}	Tl	276.79	0.2	1.2×10^{-11}
Ir	264.0	20	6.0×10^{-10}	U	358.46	120	5.0×10^{-8}
K	766.49	0.03	1.0×10^{-12}	V	318.40	1.0	5.0×10^{-11}
Li	670.78	0.01	1.0×10^{-11}	Y	410.24	3.0	3.6×10^{-10}
Mg	285.21	0.005	6.0×10^{-14}	Yb	398.80	0.25	2.4×10^{-12}
Mn	279.48	0.025	3.3×10^{-12}	Zn	213.86	0.01	8.8×10^{-13}

3.4.2　原子吸收光谱分析的其他技术

(1) 原子捕集技术

在常规的火焰原子吸收法中，雾化效率低，仅有 10% 的试样进入火焰，而且原子在火焰中的停留时间也短。

1976 年 R.Stephens 提出了原子捕集技术，方法是将外径为 3~4 mm 的薄壁石英管按轴向安装于火焰中，并与长度方向相重合，测量光束在石英管上表面掠过，进入单色器。工作时，管内先通冷却水，当试样进入火焰，火焰中的待测元素的原子蒸气，就会凝聚于石英管外表面。喷入溶液一定时间后，换喷空白液，同时用压缩空气排除石英管冷却水。此时，石英管在火焰中加热，凝聚于管外表面的待测元素此时迅速蒸发，并原子化，能在石英管表面给出很高的原子密度，供吸收测量。

这是一种在火焰中浓缩待测原子的预富集方法，可使很多元素提高 10~50 倍的灵敏度。

比上面所说的原子捕集吸收技术更进一步的是，使用开缝石英管火焰原子化装置，方法是将石英缝管架于火焰燃烧器上方，两狭缝相对，并保持一定距离，调节火焰低温条件，使喷雾试样后的分析元素捕集于石英管内，然后停止喷雾试样，改变燃助比，使捕集在缝管内壁的分析元素瞬间释放原子化，形成一脉冲的原子吸收信号。

使用石英捕集管的方法，已测定了 Se、Pb、As、Cu、Cd、Zn、Ni、Ta 等元素。其中测定 Pb、Cu、Cd 的特征浓度依次为 1.8×10^{-3}、1.3×10^{-3}、6.7×10^{-5} $\mu g/mL$，比常规火焰提高 1~2 数量级，接近于石墨炉法。

原子捕集技术已广泛应用于生物样品、环保样品、金属材料样品（如钴、铝、铜基合金、铝合金等）、农产品和食品等。

(2) 萃取富集技术

以有机溶剂萃取作为预处理的萃取原子吸收光谱法已成为原子吸收光谱法的重要分支。它是利用元素形成络合物，在水相及有机相中分配系数的不同，使试样元素得到分离富集，方法的优点是，可以直接将已富集待测元素的有机相喷雾，进入火焰后测量；也可经反萃取，将待测元素转移入水相，再引入原子化器测量。

萃取剂一般是醇、酮、酯类有机溶剂，如甲基异丁基酮 (MIBK)、乙酸乙酯、乙酸丁酯等。金属离子与有机配位体，如吡咯烷二硫代氨基甲酸铵 (APDC)、8-羟基喹啉、铜铁试剂等形成共价化合物，溶于有机溶剂；也可以是金属离子与有机配位体形成阳离子，通过静电吸引阴离子而呈中性，或金属离子直接与阴离子结合，有机溶剂萃取。其中以 APDC 为络合剂与 MIBK 为有机萃取剂的联合体系应用广泛。

(3) 增敏技术

在分析试液中加入某一物质后，就能使被测元素原子吸收信号增强，这一现象，就称为增敏效应。能够产生增敏效应使得被测元素灵敏度提高的物质称为增感剂或增敏剂。

应用在火焰原子吸收光谱分析中最多的增敏剂有表面活性剂、有机络合剂、有机溶剂及无机盐等。

1）表面活性剂　表面活性剂作为原子吸收光谱分析的增敏剂已应用非常广泛，对于产生增敏的机理通常认为是，表面活性剂的加入，降低了试液的表面张力，提高了雾化效率，因此有利于气溶胶粒子在火焰中形成自由原子，也就产生了增敏效应。

2）有机络合剂　有机络合剂的形成使得热分解和原子化历程均发生了变化。有机络合剂的燃烧既提高了火焰的温度，又增强了火焰的还原性，有利于原子化和自由原子的存在。

3）有机溶剂　由于大多数有机溶剂的黏度比水小，因此，用有机溶剂代替水或在水溶液中加入有机溶剂，可降低试液黏度，降低表面张力，得到粒径更小的气溶胶。可燃性有机溶剂作为附加的热源，还可以提高火焰温度，加快蒸发速度，使气溶胶通过火焰很短的距离就能完全蒸发，有利于原子化和自由原子的形成。

4）无机盐　无机盐也能作为增敏剂很早就受到注意。无机盐的增敏效应虽然与有机溶剂一样也有物理作用，但更多的是化学作用，例如：能起助熔剂的作用；能减缓气溶胶的扩散；能还原被测原子的氧化物等等。本质上都是促进了原子化。在原子吸收光谱分析中，常用的消除干扰的释放剂、保护剂之所以能提高测定灵敏度，也都是这种原因。

（4）化学改进技术

按照IUPAC的建议，化学改进剂可定义为：为了以所希望的方式影响在原子化器内发生的过程而加入的试剂。由此可知化学改进剂的作用有着对电热原子化过程中所有组分多方面的效应。这些效应包括：化学改进剂可以与分析物作用生成稳定的化合物，降低分析物的挥发性，从而可以使用更高的灰化温度以除去基体；可以增加分析元素的挥发性，以阻止或避免分析物生成难熔化合物，降低记忆效应；可以增加基体的挥发性，以促使基体在分析物原子化之前除去；可以改善原子化环境，并起到助熔和分馏作用。能用作化学改进剂的物质有很多，常用的无机化学改进剂有硝酸钯、氯化钯、硝酸镍、硝酸铵、硫酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、硝酸镁、硝酸钙等。常用的有机化学改进剂有抗坏血酸、柠檬酸、酒石酸、EDTA等有机酸及其盐以及Triton X-100等。

化学改进技术其实就是一种在线的化学处理技术，它避免了常规化学处理的操作繁琐、易损失和易沾污的缺点，又能达到消除干扰、提高测定灵敏度的目的。作为通用性的化学改进技术目前已获得广泛的应用。

（5）联用技术

与其他技术的联用，已是原子吸收光谱法发展的一个重要趋势，目前，最受重视的联用技术是原子吸收光谱与流动注射、氢化物发生及色谱的联用。

1）与流动注射联用　流动注射技术与原子吸收光谱法的联用，全面提高了该方法的分析性能，实现了样品引入与检测自动化，提高了分析的灵敏度。

2）与氢化物发生联用　氢化物发生-原子吸收光谱分析的开发，结合氢化物原位富集技术，已使该方法成为测定As、Bi、Ge、Pb、Se、Sb、Sn和Te等最灵敏和有效的方法之一。其特点是：被测组分与基体分离并得到了富集，因此灵敏度高，背景吸收和检出限低，精密度和准确度也良好。

3）与色谱联用　色谱-原子吸收光谱联用综合了色谱的高分离效率与原子吸收光谱检测的专一性和高灵敏度的优点，已成了分析元素形态最有效的方法之一。

气相色谱与火焰原子吸收光谱联用可将色谱流出组分直接引入到火焰上，获得高灵敏度。

4 原子荧光光谱法

测量原子在紫外可见区辐射激发下所发射出的荧光强度，进行定量分析的方法，称为原子荧光光谱法。

4.1 原子荧光的产生及类型

原子荧光是一种光致发光现象，与分子荧光的区别在于：分子荧光是受激基态分子产生的；而原子荧光则是受激原子产生的。物质在气态自由原子状态下，吸收该物质原子的特征波长辐射后，被激发跃迁到能级较高的激发态，由于处于激发态的原子很不稳定，又以各种不同方式放出吸收的能量而回到基态，若以辐射形式放出能量，这个辐射便是原子荧光。它与原子发射光谱相比，原子发射光谱的原子激发属热激发，而原子荧光则是气态自由原子经激发光照射后被激发，是属于光激发。

由于各种元素都具有特定的原子荧光光谱，根据各种原子荧光的强度与其原子浓度成正比的关系就可以用于样品中的各种不同原子含量的定量分析。

按原子荧光产生的机理，原子荧光通常可以分为共振荧光、非共振荧光及敏化荧光等三类。

4.1.1 共振荧光

气态原子吸收光辐射之后跃迁到激发态，随后发射出与吸收波长相同的光，就称为共振荧光。气态原子可以在基态时直接吸收相当于共振谱线辐射时，发射荧光而返回基态，例如铅（283.31 nm）、锌（213.86 nm）；也可以从气态原子先受热激发后处于稍高于基态的亚稳态，再吸收共振谱线辐射被激发，然后再发射荧光而返回亚稳态，该种发射就称为热助共振荧光，例如铟（451.13 nm）、镓（417.21 nm）等。

4.1.2 非共振荧光

气态原子吸收的光辐射波长与发射的荧光波长不相同时，这时的荧光称为非共振荧光。它可以有斯托克斯（Stokes）荧光和反斯托克斯荧光两类。

1）斯托克斯荧光　它指发射的荧光波长比激发光的波长更长。根据发射荧光的机理不同，又分为直跃线荧光和阶跃线荧光。

直跃线荧光的特点是吸收和发射过程中的高能级相同。原子在跃迁至高能态后，再由高能态返回至比原来基态（或比原来亚稳态）能量稍高的能态上。

阶跃线荧光是指基态原子被激发到高于第一激发态的能级后，在发射荧光前，由于碰撞而损失部分能量，先回到第一激发态的能级然后再跃迁到基态，发射出荧光。

2）反斯托克斯荧光　它指发射的荧光波长比激发光的短。这是由于气态原子先受热激发处于激发态或亚稳态，再吸收了激发光的能量而跃迁至更高能级的激发态，随后直接返回基态，并发射出荧光，这种荧光称为热助直跃线荧光。如铟吸收热能后处于亚稳态，再吸收451.13 nm的辐射后，发射410.18 nm的荧光。相似地，也可是基态原子吸收辐射后，跃迁至中间能级，又发生热激发至高能级，然后返回至较低能级时发射出荧光，称为热助阶跃线荧光。如铬原子吸收359.35 nm辐射后，发射出357.87 nm荧光。

4.1.3 敏化荧光

原子A吸收辐射后成为激发态原子A^*，当它与另一原子B相碰撞时，能量转移，使B原子成为激发态原子B^*，当B^*原子辐射驰豫时，发射出原子荧光，即为敏化荧光，有

$$A + h\nu_1 \longrightarrow A^*$$

$$A^* + B \longrightarrow A + B^*$$

$$B^* \longrightarrow B + h\nu_2$$

如用253.65 nm光激发汞原子，激发态Hg^*与铊原子碰撞，产生铊原子377.57 nm和535.05 nm敏化荧光。

原子荧光的主要类型可参见图2.5-34。

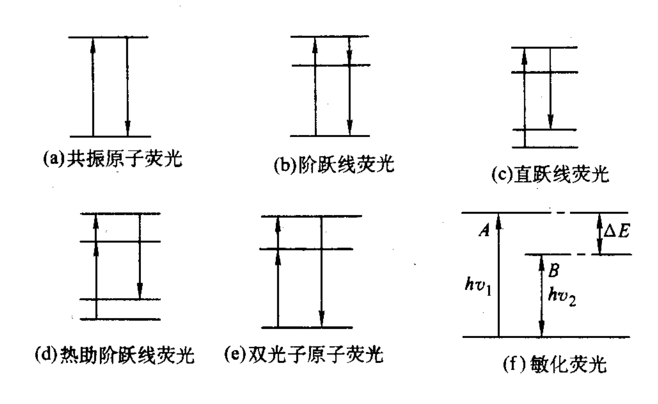


图 2.5-34 原子荧光的主要类型

4.2 原子荧光的测量仪器

原子荧光分析的装置如图 2.5-35 所示。仪器的主要部件与原子吸收分光光度计基本相同。光路也与分子荧光测量相似，在检测时，激发光路应与检测荧光光路垂直。

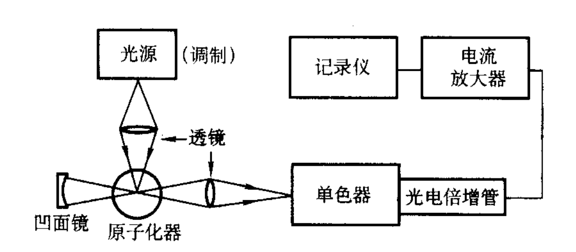


图 2.5-35 原子荧光光谱仪示意图

4.2.1 激发光源

大多采用能够发射高强度线光谱的光源，以高强度空心阴极灯和无极放电灯最常用。无极放电灯是在一石英管中放入若干毫克被测元素或其化合物，再充入低压气体 Ar 或 Ne 而制成，并将其置于与微波发生器相匹配的空腔谐振器内，依靠微波供给能量来激励，对于共振线波长很短的易挥发元素的分析尤其适用。无极放电灯的特点是辐射强度高，自吸小，谱线窄，寿命长。原子荧光光谱仪的激发光源也有使用连续光源的，如氙弧灯。这是由于原子荧光谱线简单，是二次发射，它受吸收谱线分布和轮廓的影响较小，不需采用高色散率的单色器。连续光源的特点是光源稳定，调谐简单，可用于多元素同时分析，但检出限较高。

新型激发光源还有使用激光器和等离子体光源的。采用激光光源的特点是强度大、单色性好、波长可调；既可激发原子荧光，还能激发离子荧光；多数元素的检出限要比用其他激发光源时的检出限低；校准曲线的线性范围也宽，可达 4~7 个数量级；干扰小，寿命长。使用等离子体光源的好处在很多方面都与激光光源相同，例如，强度大、稳定性好、可用于多元素激发、既能选原子线，又可选离子线等等。

表 2.5-12 给出了分析采用激光光源的原子荧光实例的检出限。

4.2.2 原子化器、色散及检测系统

1）原子化器　原子荧光分光光度计的原子化器与原子吸收光谱仪相似，主要采用火焰原子化器，使用空气－乙炔、氢氧焰，也使用电热原子化器、氢化物发生的原子化器及等离子体原子化器。利用硼氢化钠作还原剂，在酸性溶液中将分析元素转化成共价氢化物后，再由氩气将其带入原子化器中进行原子化可以得到很高的灵敏度，能检测的元素有 As，Sb，Bi，Ge，Sn，Pb，Se，Te，Hg，Zn，Cd 等 11 种元素，并可同时进行双元素测定。

表 2.5-12 采用激光光源的原子荧光分析实例

元素	石墨炉原子化		火焰原子化		ICP 原子化	
	激发线/荧光线 /nm	检出限 /pg	激发线/荧光线 /nm	检出限 /$ng\cdot mL^{-1}$	激发线/荧光线 /nm	检出限 /$ng\cdot mL^{-1}$
Al	394.4/396.2	500	394.4/396.1	0.6	394.4/396.1	0.4
Ga			403.3/417.2	0.9	403.3/417.2	5
Mo			390.3	12	287.2/291.2	40
Pb	283.3/405.8	0.2	283.3/405.8	13	283.3/405.8	1
Ti			365.4	2	308.8/316.9	1
Tl			377.6	4	377.6/530.0	7
Sn	286.3/317.5	0.2			300.9/317.5	3
V			370.4/411.2	30	268.8/290.9	3
Cu	510.5	0.15	359.7	1		
Mn	279.8/280.1	7	279.5	0.4		
Fe	296.7/373.5	0.1	296.7/373.5	30		
Na	589.6	0.6	589.0	<0.1		
Ag	328.1/338.3	0.1	328.1	4		
Co	304.4/340.5	0.06	230.9	1 000		

2）色散系统　色散系统分色散型和非色散型两类。色散型主要采用光栅为色散元件，非色散型选用滤光片将被测元素的谱线和其它干扰谱线分离。

3）检测系统　检测系统也与原子吸收光谱的检测相似，

常用的检测器是光电倍增管。由于原子荧光的谱线简单，且荧光发射是各向同性的，因此易做成多元素测定仪。在多元素原子荧光仪器上，除用光电倍增管为检测器外，也有用硅增强光导摄像管为检测器。能同时接受全谱信号，因此可用于多组分同时测定与快速扫描信号的检测。

4.3 定量分析及其应用

(1) 原子荧光的强度与原子浓度的关系式

当原子浓度很低时，原子荧光的强度与原子浓度的关系式，可表达为

$$I_F = \varphi A I_0 K_0 L N_0 \qquad (2.5\text{-}61)$$

式中，I_F 为荧光强度；I_0 为单位面积上接收的光源强度；A 为受光照射在检测系统中观察到的有效面积；L 为吸收光程长度；N_0 为单位长度内的基态原子数；K_0 为原子吸收峰值吸光系数；φ 为荧光的量子产率。

在实际测量时，激发光强度和原子化器的条件保持恒定，因此，可认为原子荧光强度与待测原子浓度 c 成正比，即

$$I_F = Kc \qquad (2.5\text{-}62)$$

式中，K 为常数。

(2) 原子荧光定量分析

定量校准的方法可以采用标准曲线法或标准加入法。

用原子荧光光谱进行定量分析，有以下主要优点：①灵敏度高，检出限低，已有二十多种元素的检出限低于原子吸收光谱法，对 Zn、Cd、Ar 等元素的检出限，都小于 10^{-4} μg/L；②线性范围宽，在低浓度范围内，可达 3～5 个数量级；③基于荧光在空间各个方向上发射，可设计成多道原子荧光仪并应用于多元素同时测定。

(3) 干扰

原子荧光存在着荧光猝灭效应、散射光的干扰等问题，要特别注意原子蒸气中能引起荧光猝灭的气体种类和浓度。由于惰性气体氩、氦在猝灭时的作用截面要比氮、氧、一氧化碳、二氧化碳等气体小得多，常用氩来稀释火焰，以减少猝灭现象。散射光可能产生正干扰，通过预混火焰，增加火焰观测高度和温度，或使用挥发溶剂等办法，以减少散射微粒，降低散射干扰，也可使用背景扣除的方法来消除散射干扰的影响。

(4) 应用

原子荧光光谱法已在材料科学、冶金、地质、燃料、化工、生物试样及环境科学等方面得到应用。由于它对复杂基体样品的测定比较困难，其应用不及原子吸收光谱法和原子发射光谱法广泛。应用激光原子荧光光谱分析方法，选择理想的实验条件，对某些元素如 Na、U 等实现了超低浓度的分析，其检出限已可达 10^2～10^3 个原子/mL 水平，有其良好的发展前景。表 2.5-13 列出了一些应用实例。

表 2.5-13 原子荧光光谱分析实例

试样	测量元素	检出限	相对标准偏差/%
镍基合金	Bi	0.003 6 μg/mL	7.1
电解铜	Zn	0.3 μg/mL	
低合金钢	Si	0.7 μg/g	
尿	Te	0.21 ng/mL	1.8
血清	Cu、Zn Zn Cd	0.03～0.06 μg/mL 1.4 μg/mL 0.003 μg/mL	< ±5
人发	As	0.58 ng/mL	
肥料	Cu、Fe、Zn、Mn、Ca、Mg	5.46～122.5 μg/g	1.0～2.0
水质（湖水） （纯水） （锅炉用水）	Ca、Mg、Co、Cu、Fe、Mn、Ni、Zn Ca、Mg、Ag Ni、Mn	0.01～0.001 μg/mL	1.58～4.82
地质样品	Bi	0.062 μg/L	2.2
	As	0.32 ng/mL	2.1
	Pb	0.17 ng/mL	2.15
	Ge	3.7 ng/mL	4.0
矿石	As	30 ng/mL	
	Sb	5 ng/mL	
	Bi	15 ng/mL	
钢铁	Sn	1.3 ng/mL	1.8
	Se	0.27 ng/mL	6.99
	Te	0.33 ng/mL	6.11
土壤	As	0.028 μg/g	
	Hg	0.009 9 μg/g	



5 原子发射光谱分析法

根据量子化学，原子光谱的产生源于原子外层电子在不同能级之间的跃迁，由于原子内部不存在振动能级，因此电子跃迁所产生的是线状光谱，它出现在电磁波的紫外、可见和近红外区域。利用原子发射的光谱线来测定物质化学组成的方法就叫做原子发射光谱分析法。

5.1 原子的激发与电离

一般情况下，原子的电子都处于稳定的基态，当原子从外界吸收足够的能量被激发，原子中的外层电子就跃迁到较高的能级上。处于激发态的原子，又会从较高的能级跃迁到较低的能级，以辐射的形式释放出多余能量，即发射出光谱。激发原子有多种方式，如热激发、电场引起的碰撞激发、激发态原子的能量交换引起的激发、电子和离子复合过程引起的激发等等。原子发射光谱则主要是热激发。

原子由基态跃迁到某种激发态时所必需的能量称为激发能，一般以电子伏特（eV）度量，所以又称为激发电位。元素的原子被激发所需要的最小激发能称为该元素的共振电位。处于最小激发电位能级与基态之间跃迁所产生的谱线称为共振谱线。

原子发射的谱线涉及原子外层价电子的跃迁，处于激发态的原子约在 10^{-8} s时间内要向基态转化，它可以通过发射谱线由高能级向低能级跃迁，能级间的能量差 ΔE 决定了谱线的波长

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda \qquad (2.5\text{-}63)$$

式中，h 为普朗克常数，6.626×10^{-34} J.s；ν 为频率，Hz；c 为光在真空中的光速；λ 为波长；

除碳、磷、硫之外，大部分元素的共振发射谱线是在紫外及可见光区域（200.0~800.0 nm）。

当中性原子与其他粒子碰撞时，只要获得足够能量就会使其外层价电子脱离，成为自由电子，即称电离。原子失去一个电子称一次电离，失去两个电子称二次电离。原子达到电离时所必须的能量，就称为电离电位。原子在变成离子后，也可以被激发成为离子激发态，在其回到离子基态时，也会发射出谱线，称为离子谱线，因此发射光谱分析中常在每条谱线元素符号后标以罗马字Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ，依次表示中性原子、一次离子、二次离子所发射的谱线。

5.2 谱线的强度及影响因素

5.2.1 原子发射谱线的强度

在激发光源的高温状态下，当温度一定并又处于热力学平衡状态时，原子在各能级上的分布，即激发态和基态原子浓度是遵从玻耳兹曼（Boltzmann）公式，有

$$N_i = N_0\frac{g_i}{g_0}\exp(-\frac{E_i}{kT}) \qquad (2.5\text{-}64)$$

式中，N_i、N_0 分别为单位体积内处于激发态及基态的原子数；g_i、g_0 分别为激发态和基态的统计权重，即某一能级的简并度，定义为 $g=2J+1$，J 为内量子数；E_1 为激发态 i 与基态之间的能量差；k 为玻耳兹曼常数，1.38×10^{-23} J/K；T 为激发的热力学温度 K。

原子从激发能态 E_i 跃迁到 E_j 能态时，发射谱线的能量 E_{ij} 为

$$E_{ij} = E_i - E_j = h\nu_{ij} \qquad (2.5\text{-}65)$$

其谱线辐射强度 I_{ij} 为

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi}N_iLA_{ij}h\nu_{ij} \qquad (2.5\text{-}66)$$

式中，ν_{ij} 为辐射频率；A_{ij} 为 i 与 j 能级之间的跃迁几率；h 为普朗克常数；L 为观察方向上发光蒸气云厚度。

再根据玻耳兹曼公式，又可得

$$I_{ij} = \frac{1}{4\pi}N_0LA_{ij}h\nu_{ij}\frac{g_i}{g_0}\exp(-\frac{E_i}{kT}) \qquad (2.5\text{-}67)$$

由上式可见，谱线强度与许多因素有关，其中 E_i、A_{ij}、g_i、g_0 等因素属于原子本身的特性，外界条件对其影响甚微。但 T、N_0、L 受实验条件影响很大，与光谱线的产生过程有关。若实验条件能控制一致，上述 T、L 诸因素仍可近似作为常数，由此可得 I_{ij} 正比于 N_0。

5.2.2 光谱产生过程对谱线强度的影响

在原子发射光谱分析中，被测物质首先要蒸发，然后离解成原子再被激发。一般使用电弧或火花来获得能量。

（1）蒸发过程的影响

1）当试样以溶液方式引入光源时，在光源中去溶剂后形成固体微粒的干气溶胶，然后进一步挥发成气态混合物。

2）当试样以固体方式引入电弧或火花光源时，可分两种情况讨论。

① 试样以自电极方式引入。对金属合金固体的测定，可以将其自身制成电极，称自电极。在电极点燃蒸发的初始时间，自电极试样内各组分在单位时间内所蒸发的量，即蒸发速度，是随时间变化的，一定时间后，才出现稳定蒸发，这种效应称为预燃。从蒸发开始至稳定蒸发的时间称为预燃时间。产生的原因是由于在蒸发初期，金属试样表层分子与空气中的 O_2 结合，生成氧化物的薄层。基于不同元素对氧的亲和力不同，出现选择性氧化。亲和力大的元素在蒸发初期蒸发量加大，反之，变小。一定时间之后，试样中不同原子向电极熔融层表面的扩散速度和选择氧化的速度达到平衡，元素在预燃时间之后的蒸发量才趋于稳定。因此，测量谱线强度应在预燃时间之后进行，以避免不稳定蒸发对谱线强度的影响。

② 试样以固体粉末方式引入。粉末固体试样放置在炭电极上，电热蒸发。由于试样的热稳定性、挥发性等物理化学性质不同，蒸发速度也有较大差别。不同元素的蒸发曲线形状并不相同，见图2.5-36。这种现象称为分馏效应。由于分馏效应的存在，测定元素时应选择相应的时间段，测定该元素的谱线的强度。但又因为在高温的电极上往往会发生化学反应，使问题复杂化，所以通常需要预先通过试验才能确定合适的时间段。

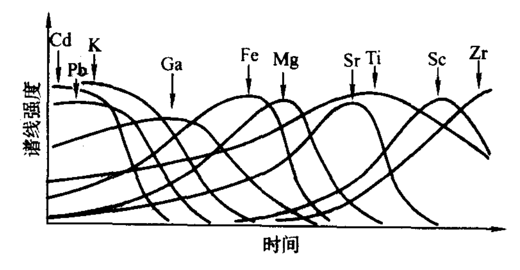


图2.5-36 不同元素在炭电极小孔中的蒸发曲线

（2）激发条件的影响

试样物质的激发过程发生在电弧或火焰的等离子区中，在这等离子区中存在着与温度有关的平衡，这些平衡明显地影响着欲分析元素的谱线强度。它们是：①离解平衡，即气态分子离解成气态原子的平衡；②电离平衡，即原子电离为离子的平衡；③激发，激发态浓度与基态浓度的比由玻耳兹曼公式给出，也与温度有关。因此，电弧的温度不仅直接影响激发，而且通过离解平衡和电离平衡影响到原子态的总数。

激发的温度与光源的类型有关。如是电光源，弧焰温度与电流密度有关，电流密度大，弧焰温度高；弧焰温度也与

电极间的电位差有关，两电极间的电场强度愈大，高速运动粒子的能量愈大，弧焰温度也愈高；此外，决定弧焰温度的另一个重要因素是蒸气云中元素的电离电位，易电离元素的存在，使电极间电荷增多，降低了电场强度，从而会使弧焰温度降低，当电弧中存在几个元素时，弧焰的温度决定于蒸气云中各元素的电离电位及其相对含量，但主要决定于最低电离电位的元素，即使含量不高，也会显著降低弧焰温度，对难激发元素的激发就有很大的抑制作用。

5.2.3 谱线的自吸与自蚀

气体物质在激发光源高温条件下，形成了分子、原子、离子、电子等各种粒子电中性集合的等离子体。这个等离子体占有一定体积，也就是有一定的发光直径，在空间各个位置上，有着不相同的温度和原子浓度。中心温度高，外层温度低，中心部位原子激发态数目多，边缘区域基态或低能态原子数目多。因此，某一元素在高温中心区发射的原子谱线，会被处于外层低温的同类原子所吸收，其结果使发射强度减弱，这种现象称为谱线的自吸。严重的自吸会使谱线的轮廓从中央一分为二，这就叫做谱线的自蚀，见图 2.5-37。

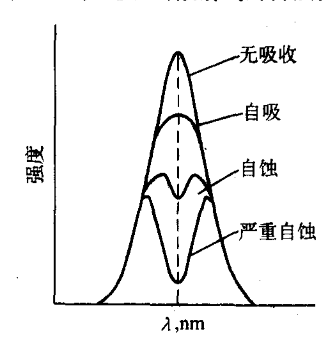


图 2.5-37 谱线的自吸收轮廓

5.3 谱线强度与元素浓度的关系

当实验条件不变时，谱线辐射强度 I_{ij} 的表达式可以近似为

$$I_{ij} = \alpha N_0 \tag{2.5-68}$$

式中，α 为在一定实验条件下为常数；N_0 为基态原子数。

电极上的试样蒸发时，单位时间内进入蒸气云中被测元素的原子总数将与试样中该元素的浓度 c 成正比，同时在一般情况下基态原子数 N_0 又占原子总数的绝大部分，因此近似地看成

$$N_0 = \beta c \tag{2.5-69}$$

式中，β 为比例系数。如果考虑谱线的自吸现象，则

$$N_0 = \beta c^b \tag{2.5-70}$$

式中，b 为自吸系数。

谱线有自吸时，$b < 1$；没有自吸时，$b = 1$。式（2.5-70）代入式（2.5-68）得

$$I_{ij} = ac^b$$

或

$$\lg I_{ij} = b\lg c + \lg a \tag{2.5-71}$$

式中，a、b 为常数。

式（2.5-71）为原子发射光谱定量分析基本关系式。

5.4 原子发射光谱仪器

5.4.1 激发光源

为原子、离子提供能量，使其成为激发态的装置，称为激发光源。原子发射常用的光源有以下几种。

（1）化学火焰

采用化学火焰作为激发光源，被广泛地应用于碱金属、碱土金属等激发电位较低的元素的分析上。用火焰作光源的发射光谱方法称为火焰发射光谱分析法，其仪器称为火焰分光光度计。常用的火焰有乙炔－空气、丙烷－空气等，激发温度在 1 000 ~ 3 000 K。

火焰光源具有稳定性高，设备简单，可使用溶液直接进样等优点，但缺点是能量较低，易形成化合物，火焰复杂成份还会产生较强的背景发射。

临床医学上应用于测定人体液、血液中的 K、Na 含量，有很高的灵敏度。

（2）电激发光源

发射光谱分析中一般使用电激发光源。它由一对上下电极和电路组成，因施加电压的方式不同，可构成多种电激发光源。工作时，在电极间施加一定电压，当电极间的气体电离后，电极导通。在小于电极击穿电压的一定范围内，电流维持不变。此时，气体放电处于自激放电状态，试样蒸发进入电弧被激发。表 2.5-14 列出了一些光源的性能特点。

表 2.5-14 几种光源性能及应用比较

光源	蒸发能力	激发温度/K	稳定性	应用范围
化学火焰	略低	1 000 ~ 3 000	好	碱金属、碱土金属、溶液
直流电弧	高（阳极）	4 000 ~ 7 000	较差	矿物、纯物质、难挥发元素定量、定性分析
交流电弧	中	4 000 ~ 7 000	中	低含量组分定量分析
火花	低	5 000 ~ 10 000	好	金属、合金、难激发元素定量分析
ICP	很高	6 000 ~ 8 000	很好	各种元素、从低含量到大量、溶液

（3）电感耦合等离子体光源

电感耦合等离子体（inductively coupled plasma，ICP）作为发射光谱分析激发光源开始于 20 世纪 60 年代，并在 80 年代获得了迅速发展和广泛应用。

ICP 是利用高频感应电流激发氩气流，产生类似于火焰的光源。它的主体是一个外径约为 2.5 cm，由三层石英管同心组合而成，置于一个连接于高频发生器的线圈内的等离子矩管中。试样被雾化器吸入形成细雾导入等离子矩管，见图 2.5-38。另有高频发生器产生高频电磁场提供给等离子体能量，频率为 27.12 MHz 或 40.68 MHz，最大输出功率在 2 ~ 4 kW。

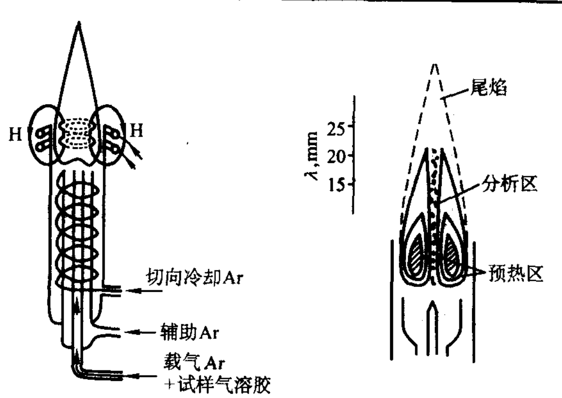


图 2.5-38 电感耦合高频等离子体光源示意图



高频电流通过以铜管绕成的感应圈，产生交变电磁场，并将高频电能耦合到石英炬管内。炬管内的工作气体（氩气）用高压火花"点燃"。炬管内的氩气电离，产生感应电流，这种电流成涡旋状。电离产生的电子和离子被电场加速，同时与未电离的气体分子碰撞，使更多气体电离，这些电子和离子各在相反方向沿炬管内闭合回路流动，形成一个电阻很小，电流很大的涡电流，在管口形成稳定的等离子焰炬，释放出大量热能。

等离子炬焰的白色不透明焰心区，是高频电流形成的涡流区，温度高达 10 000 K，电子密度大，发射出很强的连续光谱。高频电流的"趋肤效应"，使 ICP 高频感应电流在导体表面具有大的电流密度，涡流集中在等离子体表面层内，形成一个环状的加热区，环形中心是一个进样通道，使得等离子体光源具有很高的稳定性。试样气溶胶在该通道内被预热、蒸发。在感应圈上 10 ~ 20 mm 处，淡蓝色半透明焰称为分析区，温度在 6 000 ~ 8 000 K，试样在此原子化、激发、发射光谱线。在分析区上方，无色透明的尾焰，温度低于 6 000 K，只能发射激发电位较低的谱线。

ICP 光源具有非常好的性能。激发温度高，有利于激发电位高的元素测量；稳定性好，精密度高；基体效应小，干扰少，自吸效应也小。它是目前原子发射光谱仪使用的首选光源，但仪器价格及维持费用均较高。

5.4.2　光检测器

光信号检测器根据其性质大致可分为三类，即热检测器，光子检测器和半导体图像传感器。热检测器检测的是由于吸收入射辐射而发生的温度变化，并可将温度的变化转变成电信号。光子检测器所响应的是入射光子的到达速率，它的最大优点是响应时间非常快，一般可达亚微秒级。大多数情况下，光子检测器可以检测比热检测器要低得多的辐射功率。半导体图像传感器是专指一类大规模集成电路器件，这类器件包括了一个光电检测器阵列和必须的读出电路。目前成功商品化的器件包括光电二极管阵列（PDA）、电荷耦合器件（CCD）和电荷注入器件（CID）等。在光电检测性能方面，半导体图像传感器不仅同时获得多谱线信号，而且光子效率高，更适合检测微光和弱光信号。在光谱分析仪器中 PDA 和 CCD 已有较多应用。

（1）光电二极管阵列（PDA）

PDA 的全称是自扫描光电二极管阵列。这种器件以光电二极管阵列作为光敏阵列。每一光敏元件是一小硅光二极管，常用的是 1 024 个，每一个并联一个储存电容，光照射后产生电流，使得电路中电容器放电，照射光越强，产生电流也就越大。PDA 器件对 180 ~ 300 nm 光子有比较好的响应，特点是扫描速度快，能同时记录全谱，适合在原子光谱分析中应用。与其他半导体图像检测器相比，PDA 有高得多的暗电流水平，这就限制了器件的线性响应范围。另外，PDA 器件的读出信噪比也较低。由于以上这些原因，尽管其有比较好的近紫外检测能力，PDA 器件在光谱检测应用领域中的发展已受到限制。

（2）电荷耦合器件（CCD）

CCD 器件的基本工作原理是电荷的存储和转移，实现这两种功能的内部元件是一种 MOS（金属氧化物半导体）电容结构。CCD 器件是由半导体、绝缘层与其上面金属电极安排成阵列，光照射光敏元件表面产生电荷，电荷按一定控制方式在阵列间传递，电荷量就表征了光量的大小。CCD 使用一个读出放大器，因此分布电容很小，读出信噪比高，在光子效率、暗电流水平、线性动态范围等方面都具有明显的优势，适合于微光和弱光的检测，已在光谱的许多领域得到应用和发展。

5.4.3　质谱检测器

试样物质在 ICP 的激发过程中伴随着电离，因此光源的等离子区域中，除了原子外还存在着离子。这些离子可以通过质谱计来检测，详见本章第 10 节。由于 ICP 可以提供很好的无机物分析所需的离子源，所以，ICP－质谱分析法（ICP－MS）具有高灵敏度并有更低的检出限。表 2.5-15 给出了几种元素测量方法检出限的比较。

表 2.5-15　几种元素测量方法检出限的比较　　$ng \cdot mL^{-1}$

元素	ICP－MS	ICP－AES	GFAAS	元素	ICP－MS	ICP－AES	GFAAS	元素	ICP－MS	ICP－AES	GFAAS
Ag	0.005	0.2	0.01	Ho	0.002	3	1.8	Re	—	6	20
Al	0.015	0.2	0.08	In	0.002	0.4	0.22	Rh	0.002	30	0.4
As	0.031	2	0.16	Ir	—	30	3.4	Ru	—	30	8
Au	0.005	0.9	0.24	Fe	0.58	0.09	0.06	Sb	0.012	10	0.16
B	0.25	0.1	50	K	—	30	0.002	Sc	0.015	0.4	0.74
Ba	0.006	0.01	0.08	La	0.002	0.1	24	Se	0.37	1	0.16
Be	0.05	0.003	0.02	Li	0.027	0.02	0.002	Si	—	2	0.01
Bi	0.004	10	0.08	Lu	0.002	0.1	80	Sn	0.01	3	0.08
Ca	0.73	0.000 1	0.02	Mg	0.018	0.003	0.001	Sr	0.003	0.002	0.04
Ce	0.004	0.4	—	Mn	0.006	0.01	0.02	Tb	0.002	0.1	100
Cd	0.005	0.07	0.004	Mo	0.006	0.2	0.24	Te	0.032	15	0.08
Co	0.005	0.1	0.16	Na	0.11	0.1	0.001	Th	0.001	3	—
Cr	0.04	0.08	0.08	Nb	0.002	0.2	—	Ti	0.011	0.03	0.8
Cs	0.002	—	—	Nd	0.007	0.3	200	Tl	0.003	40	0.08
Cu	0.04	0.04	0.08	Ni	0.013	0.2	0.4	Tm	0.002	0.2	0.2
Dy	0.007	4	3.4	Os	—	0.4	5.4	U	0.001	1.5	20
Er	0.005	1	9	P	—	15	100	V	0.008	0.06	0.8
Eu	0.007	0.06	0.2	Pb	0.01	1	0.08	W	0.007	0.8	—
Ga	0.004	0.6	0.1	Pd	0.009	2	1.6	Y	0.004	0.04	8
Gd	0.009	0.4	80	Pr	0.003	10	80	Yb	0.005	0.02	0.1
Ge	0.013	0.5	0.6	Pt	0.005	0.9	1.6	Zn	0.035	0.1	0.006
Hf	—	10	680	Rb	0.005	—	—	Zr	0.005	0.06	240
Hg	0.018	1	0.8								

注：GFAAS（石墨炉原子吸收光谱法）样品体积为 50 μL。

5.4.4 光谱仪

光谱仪器是将光源发射的光谱线，经色散后得到按波长次序排列的光谱，并进行检测记录的装置。按检测记录光谱的不同方式，可以分为用感光板检测记录的摄谱仪，以及用光电检测记录的光电直读光谱仪。按光谱仪器的色散元件不同，可以分为棱镜光谱仪、光栅光谱仪。

(1) 摄谱仪

摄谱仪专指用感光板记录的光谱线的光谱仪。感光板上的光谱线，使用映谱仪将其放大 20 倍投影，用标准谱图对照，确定谱线波长；使用黑度计测量谱线黑度。

1) 棱镜摄谱仪　已往原子光谱分析中常用的是石英棱镜摄谱仪，但如今已少见。图 2.5-39 示出了典型的 Q－24 型棱镜光谱仪的光路系统。

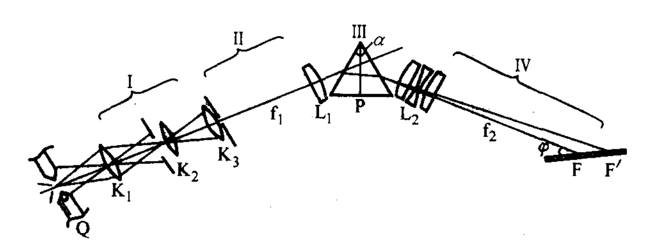


图 2.5-39　Q－24 型石英摄谱仪光学系统示意图

Q—光源；Ⅰ—三透镜（$K_1K_2K_3$）照明系统；Ⅱ—准直系统；Ⅲ—石英棱镜；Ⅳ—成像系统（L_2 物镜，F 感光板）

2) 光栅摄谱仪　光栅摄谱仪与棱镜摄谱仪有相似的结构，其主要不同点在于用光栅替代棱镜分光。目前生产的摄谱仪大多用光栅作为色散元件。采用平面光栅作色散元件的垂直对称式光学系统，如图 2.5-40 所示。转动光栅，同时改变光栅的入射角和衍射角，可获得所需的波长范围。

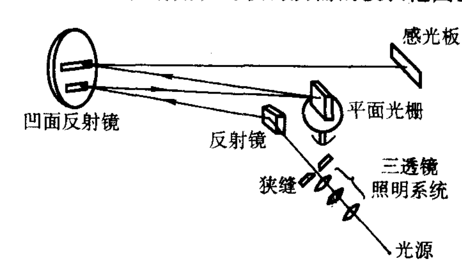


图 2.5-40　WSP－1 型平面光栅摄谱仪光学系统示意图

（凹面反射镜下部 Q_1 为准直镜，上部 Q_2 为照相物镜）

使用感光板记录具有全谱记录和光谱分辨高的优点，但操作烦琐，工作时间长，易引入系统误差，在分析工作中已较少使用。

(2) 光电直读光谱仪

光电直读光谱仪是利用光电检测器直接测量光谱强度的仪器。与摄谱仪不同，常见的光电直读光谱仪中采用的是以出射狭缝和光电倍增管及记录系统取代了感光板。

目前的光电直读光谱仪有多通道固定狭缝式（图 2.5-41）、单通道扫描式以及全谱直读分析等类型。

1) 多道固定狭缝式光电直读光谱仪　这种仪器的色散系统为衍射光栅，并将一个或多个放置在色散系统像焦面上的光电检测器来实现这一过程。

图 2.5-43 中，光源发射通过入射狭缝射入凹面光栅，由凹面光栅色散并聚焦在焦面上，焦面上安装多个固定的出射狭缝（可多达 70 个）及光电倍增管，每个狭缝通过固定波长的谱线，由被测元素决定。谱线的强度由光电倍增管接收后输出，通过积分线路把输出信号积分，过程由微型计算机控制操纵。

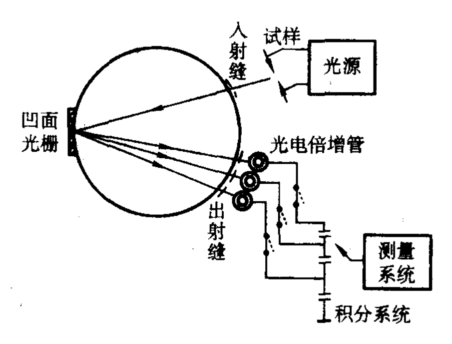


图 2.5-41　多道固定狭缝式光电直读光谱仪示意图

仪器的色散系统采用凹面光栅，它是将光栅刻痕刻在凹面反射镜上，入射缝和出射缝的位置由罗兰（Rowland）圆决定，即将曲率半径 R 的凹面光栅的中心点与直径为 R 圆相切，入射缝设置在圆上，不同波长的光经凹面光栅色散都会聚焦在这个圆上，聚焦点处设置出射缝。这种结构不须另加成像系统形成光谱，因此光的吸收和反射等损失大大减小。

用光电倍增管接收谱线信号，它不仅起光电转换作用，而且也放大电流，其输出电流为 i 与谱线的强度 I 成正比，即

$$i = KI \tag{2.5-72}$$

式中，K 为比例常数。

在曝光时间 t 内的谱线强度的积分值为光电倍增管接收到的总能。

即由光电倍增管光电流 i 在 t 时间内送到积分电容器充电的电荷总量 Q，有

$$Q = \int_0^t i\mathrm{d}t = KI_t$$

电容器上的电压 U，

$$U = \frac{Q}{C}$$

由于电容量 C 值固定，

$$U = KI_t/C$$

在选定一定曝光时间 t 内测量，k 为常数，则有

$$U = kIt \tag{2.5-73}$$

积分电容器的充电电压 U 与谱线强度 I 成正比。仪器与计算机系统相连，事先将元素的校准曲线输入计算机，便可直接读出含量。

2) CCD 全谱分析直读光谱仪　近年来，采用 CCD 为检测器的新一代全谱直读光谱仪也得到了发展，以德国斯派克（SPECTROMAXx）为例，该仪器光源是可以智能选择的火花或电弧光源，并采用两个光栅光学系统，第一光学系统采用 3 600 条刻线/mm 的等离子刻蚀全息光栅，波长为 140～233 nm的紫外谱线，第二光学系统采用 2 400 条刻线/mm 的等离子刻蚀全息光栅，波长为 230～670 nm 的可见光谱线。检测器采用多块高分辨率 CCD，分 2 排错层线性排列于罗兰圆上，实现了在有效波长范围内的真正意义上的全谱检测。（见图 2.5-42）

(3) 中阶梯光栅 ICP 光谱仪

最近发展的 ICP－AES，使用中阶梯光栅光谱仪，它由中阶梯光栅与棱镜形成交叉色散，分解光辐射。然后，再用具有空间分辨功能的 PDA、CCD 或 CID 等阵列型检测器接收信号，获得分辨率极高的二维光谱图。图 2.5-43 示出了 ICP－AES 的交叉色散的光学系统图。



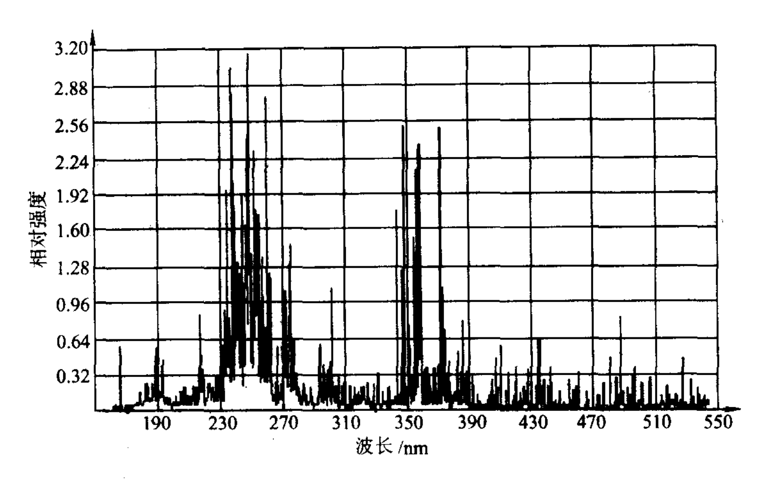


图 2.5-42　全谱分析结果示意图

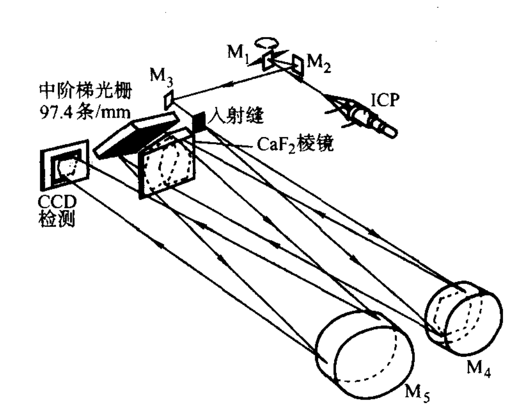


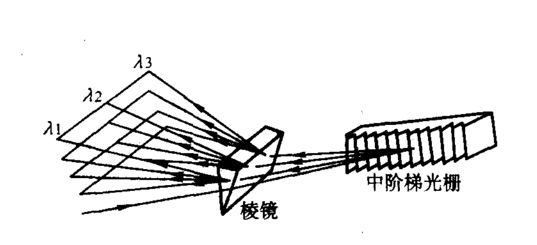
图 2.5-43　Vista ICP－AES 光路图

与普通光栅相比，中阶梯光栅的闪耀角较大，宽度较大，刻线密度不大。以大的入射角射到中阶梯光栅的工作面上，它与光栅法线以很大的角度入射与衍射，入射角与衍射角近似等于闪耀角，这样可以利用光栅高谱级的衍射。当配合用石英棱镜在垂直方向预色散时，可获得从紫外到可见的整个光谱，它由色散率各不相同的几十个谱级的分段光谱连接而成，见图 2.5-44。这样两维色散与两维检测相配合的中阶梯光栅光谱仪，便具有全谱瞬态信号同时检测的功能。

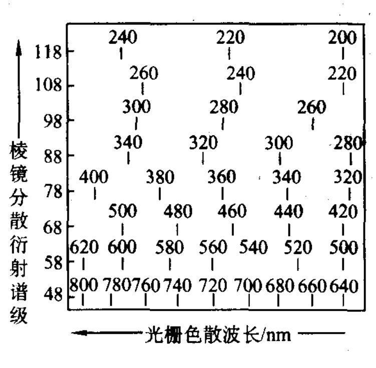
5.5　光谱定性分析及半定量分析

5.5.1　光谱定性分析

由于各种元素的原子具有不同的结构，因此每一种元素都发射它自己的特征光谱，谱线有多有少，多的可达几千条，根据其中少数特征谱线的存在与否，就可以鉴别试样中是否存在这种元素。



(a)交叉两维色散示意



(b)两维光谱图

图 2.5-44　交叉色散及其两维光谱图

原子发射光谱法是目前进行元素定性分析最有效的方法，约有 70 种元素可用原子光谱方法定性。一般用摄谱法进行测量，因为单道光谱仪作一次全波长扫描耗时多，而多道光谱仪的测量波长有限。但近年发展使用的中阶梯交叉色散的阵列型光谱仪，可记录全谱的瞬态信号，则可用于元素的定性分析。

(1) 元素的灵敏线和分析线

每种元素都有自己的特征光谱，定性分析时，只需要找出这一元素几条（2～3 条）称为分析线的灵敏线就可以了。

灵敏线是一些激发电位低、强度大的原子线或离子线，多为共振线。也是当试样中元素含量逐渐减少，最后仍能观察到的几条谱线，因此也称为最后线。

定性分析痕量元素时，由于元素含量低，谱线少，被测元素的分析线易被基体元素谱线和邻近较强谱线所干扰或重叠。为此，定性分析确定一种元素是否存在，一般要根据该元素二条以上谱线来判定，以避免判断错误。

(2) 谱线的确认方法

1) 铁光谱比较法　在摄谱法中，采用铁光谱作为波长标尺，判断其他元素的谱线。铁光谱在 210～660 nm 波长范围内约有 4 600 条谱线，谱线距离近，分布均匀，每条谱线已作过精确的测定，已有标准光谱图，用于对照分析。定性分析时将纯铁光谱与试样光谱在完全相同条件下并列摄谱，

摄得谱片置于映谱仪上放大后，用标准光谱图进行对照比较。逐一查对试样中谱线与标准光谱图上所标出元素分析线位置是否重合，重合即表示试样中有该元素的谱线。但判断该元素是否存在必须由2~3条称为灵敏线的分析线来决定。

2）标准试样光谱比较法　将需检测元素的纯物质或纯化合物与试样并列摄于同一感光板上，若两者谱线出现在同一波长位置上，说明某元素某条谱线存在。

3）在ICP－AES仪器中，可利用仪器本身的数据库查找元素。

5.5.2 半定量分析法

光谱半定量分析可以给出试样中某一元素的大致含量。简单快速，但误差较大，适用于对准确度要求不高的分析，如对矿石品位估计、钢材的分类等。还可以为化学法定量分析提供试样元素的大致含量和干扰情况。半定量分析常采用目视强度比较法和谱线呈现法。

1）目视强度比较法　预先配制系列标准样品，与待测试样按照确定的分析条件，同摄在一张谱片上，然后在映谱仪上观察被测元素分析线的黑度。若某一浓度标准样品与试样中被测元素分析线黑度相同，可认为试样中含有与标准样品相近似的元素浓度。

2）谱线呈现法　当试样中被测元素含量很低时，只有该元素几条灵敏的最后线出现；当它在试样中含量逐渐增大时，则次灵敏线也会相继出现。因此，可以在确定的实验条件下，通过标准样品把元素含量和相应出现的谱线编成谱线呈现表。试样分析时，利用谱线呈现表就可以迅速估计出试样中该元素的半定量结果。

5.6 光谱定量分析

5.6.1 内标法原理

（1）内标法光谱定量分析基本解析式

内标法是在同一次光谱发射中，测量元素某一谱线（分析线）与另一元素（内标元素）的某一谱线（内标线）的相对强度对被测元素浓度之间的定量关系。相对强度的测量，消除了影响光源不稳定性的因素，提高了定量分析的准确度。

方法中的内标元素在所有的样品中（包括标准样品和未知试样）的含量必须相同，它可以是样品中主要成分即基体元素，也可是在样品中加入相同量的外加元素。

由分析线与内标线组成的分析线的对相对强度比为

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \frac{a_1}{a_2}c_1^b\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = ac_1^b\exp\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right)$$

或

$$\lg R = \lg a + b\lg c_1 + 0.43\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) \quad (2.5\text{-}74)$$

当选择的谱线对为离子线时，式中应加上一项电离电位的影响，则有

$$\lg R = \lg a + b\lg c_1 + 0.43\left(\frac{E_2 - E_1}{kT} + \frac{V_2 - V_1}{kT}\right) \quad (2.5\text{-}75)$$

当分析线和内标线的 $V_1 = V_2$、$E_1 = E_2$ 时，式中 c_1 改写为 c，则有

$$\lg R = b\lg c + \lg a$$

或

$$\lg R = b\lg c + A \quad (2.5\text{-}76)$$

上式便是内标法光谱定量分析基本关系式。

（2）内标元素及内标线的选择

内标法应用是否成功，同内标元素及内标线的选择是否适当有很大关系。必须考虑以下几点。

1）内标元素若是外加的，试样中不应含此元素，或含量极微可忽略不计。

2）内标元素和被分析元素应有相近的蒸发性质。

3）内标线和分析线要有相近的激发性质，即要求它们是原子线对或离子线对，且尽量接近于均称线对。均称线对指的是内标线和分析线的激发电位和电离电位相等的谱线对，它们的相对强度可不受激发条件改变的影响。

4）内标线和分析线的波长、强度应比较接近，以减少测量误差。

5）内标线和分析线应没有或很少自吸，并不受其他元素的干扰。

实际工作中，选择完全合乎要求的分析线对（内标线和分析线组成）是很困难的，通常只是近似地满足。因此，内标法只能减少外界分析条件变化的影响，而不是完全消除。实验中也应该严格控制分析条件。

5.6.2 定量分析校准方法

（1）摄谱内标法的定量分析校准方法

1）定量分析基本关系式　在摄谱法中，谱线强度 I 与感光板所受照度 E 成正比，而照度 E 的对数与黑度 S 成线性关系。黑度 S 表示谱线的变黑程度

$$S = \lg\frac{i_0}{i} \quad (2.5\text{-}77)$$

式中，i_0、i 分别为感光板上未曝光处透过光强度及变黑部分透过光强度。

用内标法进行定量时，内标线和分析线均落在感光板乳剂校正曲线的线性部分，即正常曝光部分时，谱线黑度与照度 E 的对数成正比，因此分析线和内标线的黑度差为

$$\Delta S = S_1 - S_2 = \gamma\lg\frac{E_1}{E_2} = \gamma\lg\frac{I_1}{I_2} = \gamma\lg R \quad (2.5\text{-}78)$$

式中，γ 为反衬度，是感光板乳剂校正曲线的斜率。

由内标法原理，已知 $\lg R = b\lg c + A$（见式 2.5-76），代入得

$$\Delta S = \gamma b\lg c + \gamma A \quad (2.5\text{-}79)$$

上式是摄谱内标法原子发射光谱定量分析基本关系式。分析线和内标线黑度差 ΔS 与浓度的对数成线性关系。

2）校准方法　实际工作中，并不需要求出 γ、b、A 等数值，可以用标准样品比较的方法。常用三标准试样法，即内标标准曲线法。它是指分析试样用比较法校准时至少要三个标准样品。每个标准样中含有与未知样相同浓度的内标元素，将标准样和未知试样摄于同一块感光板上，测得标准样的分析线对的黑度差 ΔS，将 ΔS 与标准样中待测元素含量的对数 $\lg c$ 绘制工作曲线，由未知试样的分析线对黑度差，从工作曲线上求得未知试样中待测元素浓度。也可用拟合法求出校准函数，再由分析函数求出待测元素浓度。

但三标准试样法在每次分析工作中要消耗较多的标准样品和感光板，测量计算都费时，不适用于快速分析。由于每块感光板的 γ 值稍有差别，因此一条工作曲线不能用于不同感光板的测量。此时，可用同一谱线对在两块谱片上黑度差之比，等于其反衬度之比求得 K 值。

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = K \quad (2.5\text{-}80)$$

利用换算因数法，就可以将第二块谱片黑度差通过换算因数 K 换算成第一块谱片的黑度差。经过换算后的黑度差，可在第一谱片的标准曲线中应用。此法用于校正反衬度 γ 值的变化，并未考虑蒸发、激发过程中某些条件改变的影响。

此外，对复杂试样也可以将内校准模式与标准加入校准模式相结合，即内标标准加入法进行校准。

（2）光电直读光谱的定量校准方法

光电直读光谱使用ICP光源时，由于其稳定性好，一般



可不用内标法。直接由式（2.5-71）（2.5-73）合并，得

$$U = ktac^b = Kc^b \qquad (2.5\text{-}81)$$

以式（2.5-81）为基础，用外校准模式进行定量校准。在使用电激发光源，或使用ICP光源，试样粘度较大时，也会导致光源不稳定，此时应使用内标法。可用内标标准曲线法定量，式（2.5-76）中的 R 用电压值 U 之比代之。对于基体复杂的试样，也可用内标标准加入法。

5.7 电感耦合等离子体（ICP）光谱分析的应用

5.7.1 ICP-AES光谱分析的特点

由于ICP光源具有非常好的性能，因此ICP-AES光谱分析的应用已非常广泛。它的主要优点有：

1）能分析的元素多，已可分析的元素有70多种。

2）大多数元素的检出限都很低，约在 $10^{-1} \sim 10^{-5}$ μg/mL，并且分析结果的标准偏差也较小。

3）基体效应低，光谱背景小，干扰主要是光谱干扰。

4）线性范围宽，测量线性动态范围可达4~6个数量级。

5）适合于多元素同时分析。

5.7.2 ICP-AES光谱分析的应用

目前，ICP-AES光谱分析已在许多领域的各个方面得到广泛应用，主要的应用领域有以下一些：

1）冶金原料及产品。铁矿石、铁合金、碳钢及合金钢、铝及其合金、镍及其合金、钛合金、钴及其合金、锆合金、钕铁硼磁性材料、稀土原料及矿石、稀土氧化物、碳化钨、铀合金及氧化物、炉渣及耐火材料等。

2）地质、矿石类样品。地质勘查样、矿石、岩石、土壤、水系沉积物等。

3）生物组织类样品。生物组织及器官、血液、牙齿、生物排泄物、骨质、血清、体液等。

4）农业产品及食品。植物组织、牧草及饲料、粮食、牛奶、饮料、牲畜组织、海产品、肉类、食用油等。

5）环境监测样品。空气颗粒物、气溶胶、污水及废水、地下水、垃圾、固体废渣、饮用水、地面水、海水、土壤及提取液等。

6）化学化工类原料及产品。玻璃制品、药品、化肥、化学试剂、催化剂、有机溶剂、电镀液、电解液、树脂、纸张、纤维、煤炭、石油、核燃料等。

6 X射线荧光光谱分析法

X射线荧光光谱（XRF）分析法是一种重要的化学成分分析手段，可用于各类材料中主量、少量和痕量元素的分析，具有可分析元素范围广（^{4}Be ~ ^{92}U），可分析浓度范围宽（10^{-4}% ~ 100%），可直接分析固体、粉末和液体试样，分析精度高以及可作非破坏分析等特点，因而应用非常广泛。

6.1 X射线物理学基础

6.1.1 X射线荧光的产生

（1）X射线的本质

X射线是由高能粒子轰击原子所产生的电磁辐射，具有波动和粒子两重性。X射线光子的能量 E（keV）和波长 λ（nm）之间可以相互转换

$$E = 1.239\ 84/\lambda \qquad (2.5\text{-}82)$$

一般将波长在0.001 ~ 50 nm范围的电磁辐射称为X射线，其短波段与γ射线的长波段相重叠，其长波段则与真空紫外的短波段相重叠。XRF分析最感兴趣的波长范围为0.01 ~ 24 nm，它覆盖了从超铀元素到锂的K系谱线波长。

（2）X射线管原级谱

X射线管是产生X射线的重要光源，它发出的X射线光谱称为X射线管原级谱，是由连续谱和特征谱两部分组成的。图2.5-45是钨靶X射线管在100 kV时的原级谱强度分布示意图。图中实线为连续谱，虚线为特征谱。特征谱叠加在连续谱上，其波长取决于阳极材料。

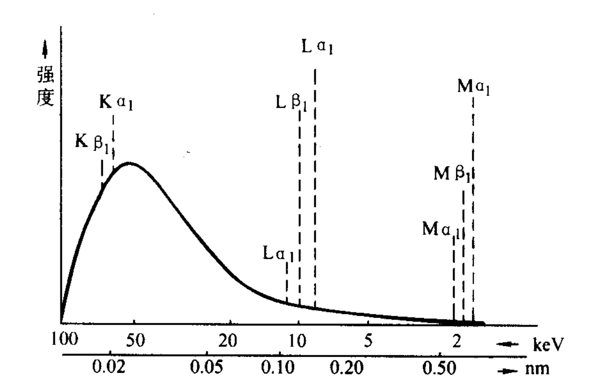


图2.5-45 钨靶X射线管原级谱强度分布示意图（100 kV）

连续谱的强度分布曲线存在一个短波限 λ_0，并约在 λ_0 的1.5倍波长处强度有最大值。λ_0 取决于X射线管内电子的加速电压 V（kV），而与X射线管电流 i 和靶材无关。λ_0 可通过下式计算

$$\lambda_0 = 1.239\ 84/V \qquad (2.5\text{-}83)$$

连续谱强度分布的形状主要决定于X射线管的加速电压。连续谱在特定波长处的强度 I 与 V^2、i 和阳极材料的原子序数 Z 成正比

$$I \propto iZV^2 \qquad (2.5\text{-}84)$$

Kramers从理论上推导了连续谱强度分布公式

$$I_\lambda = CZ\frac{1}{\lambda^2}\left(\frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda}\right) \qquad (2.5\text{-}85)$$

式中，C 为常数。

（3）X射线荧光及Moseley定律

当原子吸收X射线光子而将该原子中的一个内层电子逐出时，原子的内层就出现一个空穴，原子处于高能的激发态，此时原子的外层电子就会跃迁填补该空穴，使原子恢复到低能的基态。电子跃迁前后能量之差以X射线光子的形式发射出来就形成了特征谱，这就是X射线荧光。各元素的特征谱线的波长不相同，据此可以进行X射线荧光光谱的定性分析。同时特征谱线的强度和元素在样品中的含量有关，因此可以进行定量分析。

电子的跃迁遵守一定的规则，即 $\Delta n \geq 1$、$\Delta l = \pm 1$ 和 $\Delta J = -1, 0, +1$，Δn 表示电子跃迁前后主量子数的变化、Δl 是角量子数的变化，ΔJ 是进动量子数的变化，进动量子数是角量子数与自旋量子数的向量和。但是，有时也产生不符合规则的跃迁，从而产生所谓禁线。如果原子产生双重电离（如由于俄歇效应引起），即一个原子内层出现两个空穴，则电子跃迁产生谱线的波长与单电离原子稍微不同，这种谱线称为卫星线。禁线和卫星线一般都很弱。

X射线特征谱线的标识通常采用Siegbahn符号：谱线用一个指示跃迁最终能级的大写字母，一个希腊字母和数字脚注表示。特征谱线的标识也可以用电子跃迁的初始和最终能级或量子符号标识。表2.5-16列出了 K 系谱线的符号标识，图2.5-46为部分 K 和 L 系特征谱线的跃迁能级示意图。

表 2.5-16　K 系特征谱线的符号标识

Siegbahn 符号	跃迁能级符号	跃迁量子符号
$K_{\alpha1}$	$K-L_{III}$	$2p_{3/2}-1s$
$K_{\alpha2}$	$K-L_{II}$	$2p_{1/2}-1s$
$K_{\alpha1}$	$K-M_{III}$	$3p_{3/2}-1s$
$K_{\beta3}$	$K-M_{II}$	$3p_{1/2}-1s$
$K_{\beta2}$	$K-N_{II,III}$	$4p_{1/2}-1s$ $4p_{3/2}-1s$

Moseley 发现元素特征谱线的波长 λ 与元素原子序数 Z 之间的近似关系，这就是 Moseley 定律

$$1/\lambda = K(Z-\sigma)^2 \qquad (2.5\text{-}86)$$

式中，K 为对不同的线系为不同的常数；σ 为屏蔽常数，其值比 1 小。

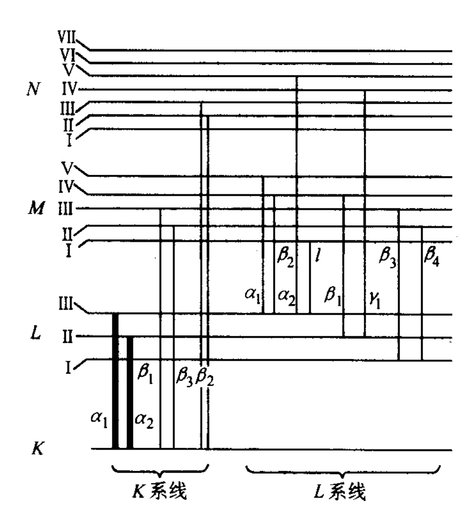


图 2.5-46　K 和 L 系特征 X 射线的部分能级示意图

6.1.2　X 射线的吸收和散射

X 射线通过物质时，其强度将因为吸收和散射而被衰减。X 射线光子被吸收，即所谓的光电吸收，光电吸收导致 X 射线荧光的产生。X 射线被衰减的程度可以用质量衰减系数 μ 来描述

$$\mu = \tau + \sigma \qquad (2.5\text{-}87)$$

式中，τ 为光电质量吸收系数；σ 为散射系数。

这些系数在文献中均可以查阅或用经验公式进行计算。如果吸收体由多种元素组成，则该吸收体总的质量衰减系数由各元素的质量衰减系数与该元素相应的质量分数乘积的总和得到。即

$$\mu = \sum_{i=1}^{n} C_i\mu_i \qquad (2.5\text{-}88)$$

式中，C_i 为 i 元素的质量分数；n 为吸收体内元素数。

μ 由原子的特性决定，且与入射 X 射线的波长有关。μ 随入射 X 射线波长变化的曲线在各个吸收限处存在不连续，也就是说，在吸收限处质量衰减系数发生陡变。图 2.5-47 为元素铒 Er 在 K、L 和 M 吸收限附近的质量衰减系数（分别有一个、三个和五个陡变）与入射 X 射线波长的关系。

物质对入射 X 射线的散射分为相干散射和非相干散射。相干散射（又称弹性或 Rayleigh 散射）碰撞过程中光子能量没有损失。而非相干散射（又称非弹性或 Compton 散射）中 X 射线光子与束缚较松的外层电子碰撞后，能量损失一部分，使波长变长且方向发生偏转，其波长之变化可用下式计算：

$$\lambda' - \lambda = 0.002\,426(1-\cos\varphi) \qquad (2.5\text{-}89)$$

式中，λ'、λ 分别为非相干散射线和入射 X 射线的波长，nm；φ 为散射角，(°)。

非相干散射的谱峰要比相干散射的谱峰明显变宽，其强度随散射体的平均原子序数或质量衰减系数的增加而减小。

6.1.3　X 射线的衍射和 Bragg 定律

当 X 射线入射到晶体上时会产生衍射。一束平行光入射到面间距为 d 的晶体表面并发生衍射时，Bragg 定律可以描述产生衍射极大的条件：

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2.5\text{-}90)$$

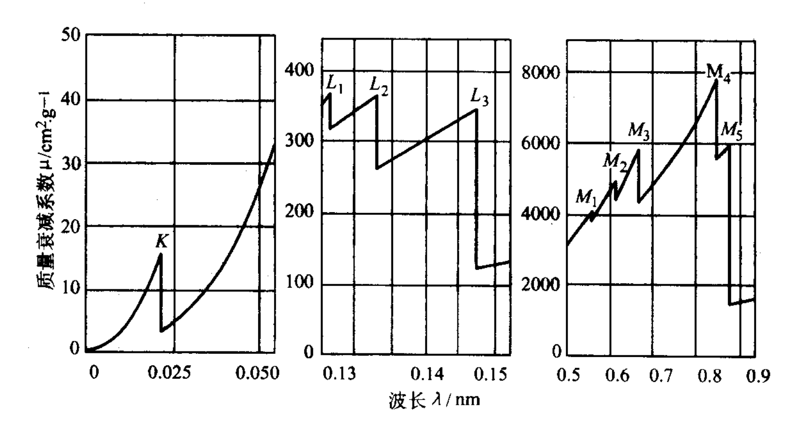


图 2.5-47　元素铒在 K、L 和 M 系吸收限附近 μ 与 λ 的关系

式中，θ 为入射角；λ 为入射线波长；n 为整数。Bragg 定律是波长色散 XRF 中分光的理论依据。

6.2　X 荧光强度的理论计算

6.2.1　俄歇效应和荧光产额

当一个原子的内层电子被逐出而出现一个空穴时，电子跃迁存在以下几种情况：①电子跃迁后，能量以特征 X 射线的形式发射出来，这是辐射跃迁。②比空穴壳层主量子数高的壳层上的电子跃迁后，能量不以特征 X 射线的形式发射出来，而是将另一电子逐出，形成具有双空穴的原子，这是无辐射跃迁，也就是所谓俄歇效应。③如果初始空穴出现在除 K 层以外的壳层，那么，除了前面的两种跃迁外，还可能存在相同壳层（主量子数相同）中另一能级（角量子数不同）的电子的跃迁，这就是所谓的 Coster – Kronig 跃迁。



由于能级间隔小，这种跃迁非常快，通常也没有特征谱线发出，因此也属于无辐射跃迁。对于具有内层电子空穴的原子，产生辐射跃迁的概率就是荧光产额（ω），产生俄歇跃迁的概率称俄歇产额（a），产生 Coster-Kronig 跃迁的概率为 Coster-Kronig 产额（f）。并且

$$\omega + a + f = 1 \tag{2.5-91}$$

荧光产额可通过理论计算、用经验公式计算或实验测定。

6.2.2　谱线分数

当原子中某一能级出现空穴时，电子跃迁填补该空穴的可能性不只一种，从而产生不同的谱线。导致产生某一谱线的概率就是该谱线的谱线分数。对某一能级的空穴，跃迁产生的所有谱线的谱线分数之和应该为1。例如，在 K 系谱线中，K_α 和 K_β 的谱线分数 g 之和为1，且

$$g_{K\alpha} = \frac{I_{K\alpha}}{I_{K\alpha} + I_{K\beta}} \tag{2.5-92}$$

式中，$g_{K\alpha}$为 K_α 线的谱线分数；$I_{K\alpha}$为 K_α 线的强度；$I_{K\beta}$为 K_β 线的强度。

6.2.3　吸收限跃迁因子

光电吸收系数随波长或能量的变化呈不连续性，这可以用一个原子吸收一个光子的概率解释。当入射X射线的波长 λ_A 小于或等于某一元素 K 吸收限的波长 λ_{AB}时，光电吸收系数应包括原子中所有能产生各种电离的几率，即 $\lambda_A \leqslant \lambda_{AB}$时，

$$\tau_{\lambda_A} = (\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} \tau_M + \cdots + \tau_P)_{\lambda_A} \tag{2.5-93}$$

吸收限两侧光电吸收系数的比称为吸收限突变 r，如K系吸收限的吸收限突变为

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \cdots}{\tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \cdots} \tag{2.5-94}$$

在某一特定波长范围内的总吸收与某一具体能级相关的吸收份数称为吸收限跃迁因子，实质上是待测元素的原子吸收入射X射线光子后，逐出某一轨道电子的概率。例如对于波长 λ_A 处的跃迁因子 J_K 为

$$J_K = \frac{r_K - 1}{r_K} = \frac{\tau_K}{\tau_K + \tau_{L_I} + \tau_{L_{II}} + \tau_{L_{III}} + \cdots} \tag{2.5-95}$$

J_L 和 J_M 的计算比较复杂，因为要考虑 Coster-Kronig 效应的影响，而且其计算公式也随激发能量所处的吸收限能量段不同而变化。

通常将吸收限跃迁因子 J、谱线分数 g 和荧光产额ω三者的乘积称为激发因子 E。它是试样中待测元素的原子吸收入射X射线光子后，发射出某种特征谱线的概率。

6.2.4　厚试样理论强度的计算

厚试样用X射线管激发时，元素 i 的的一次荧光强度 I_i 的理论计算公式如下

$$I_i = qE_iC_i\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\tau_{i,\lambda} I_\lambda \mathrm{d}\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}} \tag{2.5-96}$$

式中，q 称为准直因子，是由准直器决定的；E_i 为激发因子；C_i 为元素 i 的浓度；A 为几何因子，$A = \frac{\sin\psi_1}{\sin\psi_2}$，$\psi_1$ 和 ψ_2 分别是入射角和出射角；λ 为波长；λ_0 为原级谱分布的短波限；$\lambda_{abs,i}$为元素 i 的吸收限波长；$\tau_{i,\lambda}$为元素 i 对波长为λ的辐射的光电吸收系数；$\mu_{s,\lambda}$为样品对波长为 λ 的辐射的质量衰减系数；μ_{s,λ_i}为样品对计算谱线（波长为 λ_i）的质量衰减系数；I_λ 为原级谱强度分布。

二次荧光强度是样品中所有能激发元素 i 的一次荧光对测量谱线增强的总和。

6.2.5　薄试样理论强度的计算

1）单层膜的荧光强度计算　对厚度为 T 的单层薄试样，一次荧光强度的计算公式为

$$I_i' = qE_iC_i\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\tau_{i,\lambda} I_\lambda d\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}}\left\{1 - \exp\left[-\rho T\left(\frac{\mu_{s,\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{s,\lambda_i}}{\sin\psi_2}\right)\right]\right\} \tag{2.5-97}$$

如果 T 为无穷大，则和式（2.5-96）就是一样的。

2）多层膜的荧光强度计算　如果共有 m 层膜，将最上面的一层，即最靠近激发源和探测器方向的一层当作第1层，依次往下为第2层、第3层，…，第 $m-1$ 层和第 m 层，那么所有含元素 i 的层都对 i 元素的荧光强度 I_i 有贡献，即

$$I_i = \sum_{n=1}^{m} I_{[n],j} \tag{2.5-98}$$

式中，$I_{[n]j}$为第 n 层中的 i 元素对 I_i 的贡献。

第 n 层中 i 元素的一次荧光强度可用下式计算

$$I_{[n],i} = qE_iC_{[n],i}\int_{\lambda_0}^{\lambda_{abs,i}} \frac{\tau_{i,\lambda} I_\lambda \mathrm{d}\lambda}{\mu_{s,\lambda} + A\mu_{s,\lambda_i}} \exp\left\{-\sum_{k}^{n-1}\left[\rho_{[k]} T_{[k]}\left(\frac{\mu_{[k],\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{[k],\lambda_i}}{\sin\psi_2}\right)\right]\right\} \left\{1 - \exp\left[-\rho_{[n]} T_{[n]}\left(\frac{\mu_{[n],\lambda}}{\sin\psi_1} + \frac{\mu_{[n],\lambda_i}}{\sin\psi_2}\right)\right]\right\} I_\lambda \mathrm{d}\lambda \tag{2.5-99}$$

式中下标方括号中为层的序号。

多层膜的二次荧光的计算分几种情况：同一层中的共存元素导致的二次荧光、不同层中的元素导致的二次荧光和基材中的元素导致的二次荧光。

6.3　X射线荧光谱仪

X射线荧光光谱仪根据能量分辨原理不同可分为波长色散X射线荧光光谱仪、能量色散X射线荧光光谱仪和非色散谱仪。

6.3.1　波长色散X射线荧光光谱仪

波长色散X射线荧光光谱采用晶体或人工拟晶体根据 Bragg 定律将不同能量的谱线分开，然后进行测量。波长色散X射线荧光光谱一般采用X射线管作激发源，可分为顺序式（或称单道式或扫描式）、同时式（或称多道式）谱仪、和顺序式与同时式相结合的谱仪三种类型。一般波长色散X射线荧光光谱仪主要由X射线管、滤光片、通道面罩、准直器、分光晶体、探测器、测角仪和控制系统等部分组成。

1）X射线管　波长色散X射线荧光光谱仪所用X射线管有侧窗型、端窗型和透射型三种。

2）滤光片　使用滤光片的目的是衰减X射线管发射的原级谱强度，以消除或降低靶材的特征谱线对待测元素的干扰，且可改善峰背比，提高分析的灵敏度。

3）通道面罩和准直器　准直器（又称索拉狭缝）的作用是将发散光束变为平行光束。

在准直器和试样之间通常装有可供选择的通道面罩，通道面罩作用相当于光栏，其目的是消除样杯面罩上发射的X射线荧光的干扰。谱仪通常配备不同大小的通道面罩。

4）分光晶体　必须根据不同谱线的波长选择不同面间距的晶体以满足 Bragg 定律。常用分光晶体的 $2d$ 值和应用范围列于表2.5-17。为了有效测量长波长的谱线，设计了一些多层膜拟晶体，其 $2d$ 值可以达到数 nm 以上，可以用于分析超轻元素。

表 2.5-17　常用晶体的 2d 值及适用范围

晶体	2d 值/nm	适用范围	
		K 系线	L 系线
LiF（200）	0.403	Te～Ni	U～Hf
LiF（220）	0.285	Te～V	U～La
LiF（420）	0.180	Te～K	U～In
Ge（111）	0.653	Cl～P	Cd～Zr
InSb（111）	0.748	Si	Nb～Sr
PE（002）	0.874	Cl～Al	Cd～Br
TlAP（100）	2.575	Mg～O	

5）探测器　探测器的作用，是将 X 射线光子转变为电脉冲以便于表征。波长色散谱仪常用探测器及其适用范围列于表 2.5-18。

表 2.5-18　波长色散谱仪常用探测器及其适用范围

探测器类型	波长范围 /nm	能量范围 /keV	适用仪器
充 Ar 气	0.15～12	0.1～8	顺序式、多道式、真空扫描
封闭式，充 Ne 气	0.40～0.83	1.5～3	多道式
封闭式，充 Kr 气	0.15～0.40	3～8	多道式
封闭式，充 Xe 气	0.08～0.21	6～15	顺序式、多道式、真空扫描
闪烁	0.04～0.15	8～32	顺序式、多道式、真空扫描

6）测角仪　测角仪用于精确测量角度，现代测角仪的测量精度可达 ±0.000 2°。

7）脉冲高度分析器　正比计数器或闪烁计数器将光信号转换为电脉冲信号，每一个电脉冲的幅度正比于 X 射线光子能量。脉冲高度分析器的作用，是通过选择脉冲幅度的最小和最大阈值，将分析线脉冲信号从某些干扰线和散射线中分辨出来。

6.3.2　能量色散 X 射线荧光光谱仪

能量色散 X 射线荧光光谱采用脉冲高度分析器将不同能量的脉冲分开并测量。高分辨光谱仪通常采用液氮冷却的半导体探测器，如 Si（Li）和高纯锗探测器等。低分辨便携式光谱仪常常采用正比计数器或闪烁计数器为探测器，它们不需要液氮冷却。近年来，采用电致冷的半导体探测器，高分辨率谱仪已不用液氮冷却。同步幅射光激发 X 射线荧光光谱、质子激发 X 射线荧光光谱、放射性同位素激发 X 射线荧光光谱、全反射 X 射线荧光光谱、微区 X 射线荧光光谱等较多采用能量色散方式。

能量色散 X 射线荧光光谱仪中，当 X 射线管产生的原级 X 射线光谱辐照到样品上，或通过次级靶所产生的 X 射线辐照到样品上，样品所产生的 X 射线荧光直接进入探测器，不同能量的 X 射线经由多道谱仪等组成的电路处理，可获得特征 X 射线荧光光谱的强度。

与波长色散 X 射线荧光光谱仪相比，能量色散 X 射线荧光光谱仪不需要晶体及测角仪系统，探测器可以紧接样品位置，接受辐射的立体角增大，几何效率可提高 2～3 个数量级，因此使用放射性核素源或小功率 X 射线管作为激发源，仍可获得足够高的计数率。另外谱仪结构紧凑，安装、使用和维修方便。特别是以封闭式正比计数管为探测器的谱仪，由于它价格便宜、重量轻、可靠，并能在恶劣环境下工作，因此广泛用作现场或在线式谱仪。

1）激发源　能量色散 X 射线荧光光谱仪所用激发源除 X 射线管外，还有放射性核素源、同步辐射光源、质子、二次靶或偏振光源等。

2）滤光片的选用　在能量色散 X 射线荧光光谱仪中，可通过配置滤光片进行能量选择。其作用是改善激发源的能谱成分，同时在进行多元素分析时，滤光片可用来抑制高含量组分的强 X 射线荧光，提高待测元素的测量精度。和波长色散 X 射线荧光谱仪不同，能量色散 X 射线荧光光谱仪有两种类型滤光片：初级滤光片和次级滤光片。

初级滤光片是将滤光片置于 X 射线管和样品之间，其目的是为得到单色性更好的辐射和降低待测元素谱感兴趣区内的由原级谱散射引起的背景。虽然，使用 X 射线管激发样品时，选用合适的 X 射线管高压也能使试样中待测元素得到有效的激发，但在许多情况下，选用适当的初级滤光片可获得更好的效果。

次级滤光片是指样品和探测器之间放置的滤光片，其目的是对试样中产生的多元素的 X 射线荧光谱线进行能量选择，提高待测元素测量精度。

3）探测器　在能量色散 X 射线荧光光谱仪中，普遍采用的探测器包括半导体探测器，如 Si（Li）半导体探测器、Ge（Li）半导体探测器、Si-PIN 半导体探测器，HgI_2 探测器，封闭式正比计数管和闪烁计数管等。

表 2.5-19 中列出不同探测器对不同元素的 K_α 线的分辨率及对相邻原子序数 K_α 线的能量差值。

表 2.5-19　相邻原子序数元素的 K_α 线的能量差和三种类型探测器的分辨率

元素	K_α 线的能量/eV	相邻 K_α 线的能量差/eV	探测器能量分辨率/Ev		
			Si(Li)半导体探测器	封闭式正比计数管	闪烁计数管
Al	1，490	253	117	425	3 000
Fe	6，400	527	160	660	6 200
Sn	25，300	1 087	275	1 750	12，200

4）谱峰位和谱强度数据的提取　与波长色散 X 射线荧光光谱仪相比，能量色散 X 射线荧光光谱仪分辨率较低，因此通常需要对谱进行处理分析，以获得测量谱的峰位和净强度，用于定性和定量分析。能量色散 X 射线荧光光谱仪测量谱由连续谱背景、特征 X 射线谱及其逃逸峰、和峰及脉冲堆积等组成，一般通过谱平滑、解谱或拟合等方法获取谱峰位和谱强度。

6.3.3　非色散谱仪

非色散谱仪不是采用将不同能量的谱线分辨开来，而是通过选择激发、选择滤波和选择探测等方法测量分析线而排除其他能量谱线的干扰，因此一般只适用于测量一些简单和组成基本固定的样品。

6.3.4　全反射 X 射线荧光光谱仪

X 射线在均匀介质中以直线传播。但是当光束遇到第二种介质时，一部分反射回第一种介质，而进入第二种介质的光束发生偏转，这就是折射。如果入射线通过空气（介质 1）入射到固体（介质 2）并发生折射，入射线与折射线的掠射角分别为 α_1 和 α_2，一般 $\alpha_1 > \alpha_2$，即折射线会偏向界面。当 α_1 足够小，并使 $\alpha_2 = 0$，此时的掠射角 α_1 称为临界角 $\alpha_{临界}$。当 $\alpha_1 < \alpha_{临界}$ 时，界面就像镜子一样将入射线全部反射回介质 1 中，这就是全反射现象。利用全反射现象将入射角设计成小于临界角的 X 射线荧光光谱仪就是全反射 X 射线荧光光谱（TXRF）仪。

在 TXRF 中，通常采用均匀、表面光滑且无限厚的衬底作样品的载体，如抛光的硅片和石英玻璃。TXRF 分析是一种灵敏度很高而操作又相当简便的分析技术，它具有如下特点：1）灵敏度高，检出限低至 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ g；2）样品用量少，若测量 10^{-6} g 水平的元素，取样量仅需微升级或微克级；3）基体效应一般可忽略，定量分析较简单；4）液体试样制备简单，只需用一支微量移液管定量吸取微升级溶液滴于样品载体上即可，即使溶液中含有悬浮物或微细颗粒也不必完全消化，只需加入内标元素与其混匀即可；5）可对光滑的硅片直接进行测定，使 TXRF 已经成为半导体工业中不可缺少的分析测试手段。

6.4 定性分析

在波长色散 XRF 中，通过晶体分光，根据 Bragg 定律可将不同波长的特征谱线分开来。通常将常用晶体分光的 X 射线特征谱线的波长及其对应之 2θ 角列表。定性分析时可以对扫描谱图中的谱峰逐一在 2θ 表中检索，以确定样品中存在的元素。现代 XRF 谱仪的分析软件，一般能进行自动定性分析。

6.5 定量分析

X 射线荧光强度可以根据元素浓度、测量条件和一些基本参数计算得到，所以通过测量荧光强度就可以计算出元素在样品中的含量。然而，由于理论计算没有考虑仪器因素、基本参数的不准确性、理论模型的近似、样品本身的特性（如颗粒度、表面粗糙度、共存元素及元素存在的化学态等）等，使 XRF 定量分析需要标准样品对这些因素进行校正。定量分析通常采用一定浓度范围的一系列标准样品，将浓度对测量的谱线强度做图，即得到所谓校正曲线或工作曲线，未知样测量强度后，根据该曲线即可求出浓度。然而由于基体效应的影响，谱线强度和相应元素浓度常常不成正比。一般将标准样品和未知样在尽量相同的条件下处理，使它们的颗粒度、表面粗糙度、元素存在的化学态等都一致，但是元素间的吸收－增强效应还必须有一些专门措施进行校正。

6.5.1 元素间的吸收-增强效应

如果假设某一试样中含 i、j、k 三种元素，激发源的能量足够高可以同时激发这三个元素，而且，j 元素的特征谱线能激发 i 元素，同时 k 元素的特征谱线能激发 j 元素，那么，试样中 i 元素的特征谱线将来源于：1）激发源的激发产生的荧光，即一次荧光；2）j 元素和 k 元素的特征谱线对 i 元素激发产生的二次荧光；3）k 元素特征谱线激发 j 元素产生的二次荧光再激发 i 元素所产生的三次荧光。i 元素的总荧光强度即是这三部分的和，i 元素的荧光强度因为 j 元素和 k 元素的存在而得到增强，而 j 元素和 k 元素的荧光由于激发 i 元素而被吸收，这就是元素间的吸收－增强效应。

6.5.2 元素间吸收-增强效应的校正

（1）忽略元素间吸收-增强效应

1）基体匹配法　使用与未知样基体组成相似的标准样品，常常在较窄的浓度范围内或低浓度时，荧光强度与浓度的关系用线性或二次曲线拟合。

2）薄试样法　当试样厚度足够薄时，元素间吸收－增强效应可忽略，荧光强度与浓度呈近似线性关系。

（2）减小元素间吸收-增强效应

使用稀释剂将未知样稀释和（或）添加重吸收剂，使处理后的试样基体处于较为恒定的状态。计算公式

$$C_{i,u} = \left(\frac{C_{i,r}}{I_{i,r+d}}\right) \times I_{i,u+d} \qquad (2.5\text{-}100)$$

式中，$I_{i,r+d}$、$I_{i,u+d}$ 分别为经稀释和添加重吸收剂后标样和未知样中 i 元素的实测净强度；$C_{i,u}$、$C_{i,r}$ 分别为未知样和标样中 i 元素的浓度。

（3）补偿元素间吸收-增强效应

1）内标法　在试样中加入已知量的内标元素，该内标元素的 X 光荧光特性应与分析元素相似。

$$C_{i,u} = K \times \frac{I_{i,z}}{I_{j,z}} \qquad (2.5\text{-}101)$$

式中，$I_{i,z}$、$I_{j,z}$ 分别是加入内标元素后元素 i 的强度和内标元素 j 的强度；K 为常数。

内标法常用于确定类型试样中单个元素的测定（如油中镍和钨矿中 WO_3 的测定），测定浓度范围较宽且准确度好。在内标元素选择时应注意，样品本身不应含有内标元素，且在分析元素和内标元素谱线所对应的吸收限之间，不能有主量元素的特征谱线存在。

2）标准加入法　在未知样中加入一定量的待测元素，比较加入前后试样中待测元素强度的变化，对其元素间吸收增强效应进行校正。

$$C_{i,u} = C_{i,r}\frac{(I_{i,u}/I_{i,u+})W_r}{1-[(I_{i,u}/I_{i,u+})W_u]} \qquad (2.5\text{-}102)$$

式中，$C_{i,r}$ 为加入的待测元素 i 在加入物中的浓度；W_r、W_u 分别为加入后混合物中加入物和未知样各自的质量分数；$I_{i,u}$、$I_{i,u+}$ 分别为加入前后试样中待测元素 i 的强度。

标准加入法常用于复杂试样中单个元素的测定，一般测定浓度 < 1%，比较适用于液体试样和熔融试样体系。如与添加重吸收剂相结合，则可扩大测定浓度范围。

3）散射比法　试样中元素的特征谱线和试样对原级谱散射线的强度之比与试样基体基本无关，即这一比值与浓度呈线性关系。散射线可以是 X 射线管靶材特征谱的相干或非相干散射线，或试样对连续谱的散射背景。所选散射线的波长与待测元素特征线波长之间不能有主量元素的吸收限（包括待测元素）。散射比法常用于轻基体（如地质，生物试样和水溶液，油样等）中痕量金属杂质的分析。

（4）经验影响系数法

经验影响系数法使用数学模式，以及一组二元或多元标样，通过做图或回归计算，求得元素间吸收-增强效应的经验影响系数。在分析未知样时，将测得的强度和经验影响系数通过一定模型直接计算或迭代，求得分析元素的浓度。经验影响系数的数学模式可分为强度校正模式和浓度校正模式。在下面介绍的模式中 i 指分析元素，j，k…指共存元素，C 指浓度，I 指强度，r 指经验影响系数。

1）强度校正模式

① Lucas－Tooth－Price 方程

$$C_i = r_0 + I_i(r_i + r_{ii}I_i + r_{ij}I_j + r_{ik}I_k + \cdots) \qquad (2.5\text{-}103)$$

先用一组标样测量各元素相应谱线的强度，因为标样中各元素的浓度已知，便可用多元回归技术解出上述方程中相应的经验影响系数。分析未知样时，只需将未知样中各元素测得的强度和相应的经验影响系数代入上述方程，即可求出未知样中待测元素的浓度。

② Lucas－Tooth－Pyre 方程　用表观浓度项 $C_{i,app}$ 取代 Lucas－Tooth & Price 方程中的强度项 I_i。

$$C_i = r_0 + C_{i,app}(r_i + r_{ii}C_{i,app} + r_{ij}C_{j,app} + \cdots) \qquad (2.5\text{-}104)$$

式中，$C_{i,app}$ 为表观浓度，$C_{i,app} = K_iI_i$，可由 $C_i \sim I_i$ 直接作线性回归求得。

2）浓度校正模式　浓度校正模式中的校正项为浓度经验影响系数 r_{ij} 与共存元素浓度 C_j 的乘积。其中浓度经验影响系数 r_{ij} 也需用标样的浓度值及测得的 X 光荧光强度，根据所用的校正方程以多元回归求解。而分析未知样时，由于

方程的两边均有未知数，故一般采用迭代方法求解未知样中待测元素的浓度。

① Lachance – Traill 校正方程

$$C_i = R_i(1 + \sum_j r_{ij}C_j) \qquad (2.5\text{-}105)$$

式中，R_i 为相对强度，是试样中 i 元素与纯 i 元素的强度比。

② Claisse – Quantin 校正方程

$$C_i = R_i(1 + \sum_j r_{ij}C_j + \sum_j r_{ijj}C_j^2 + \sum_j \sum_k r_{ijk}C_jC_k) \qquad (2.5\text{-}106)$$

方程引入了共存元素浓度的两次项 C_j^2 及相应的系数 r_{ijj}，以及两个共存元素的浓度积 C_jC_k 及相应的交叉系数 r_{ijk}。

③ Rasberry – Heinrich 校正方程

$$C_i = R_i(1 + \sum_j r_{ij}C_j + \sum_k \frac{r_{ik}}{1 + C_i}C_k) \qquad (2.5\text{-}107)$$

若共存元素以吸收效应为主时用 r_{ij}；若共存元素以增强效应为主时用 r_{ik}。

④ 日本工业标准校正方程

$$C_i = (a + bI_i + cI_i^2)[1 + \sum r_{ij}C_j] \qquad (2.5\text{-}108)$$

经验影响系数法虽然可以选用不同的校正方程，但其主要原理是利用回归技术来计算经验影响系数，因此常有如下的缺点或问题：由于是数学上的拟合，对浓度和强度值非常敏感；经验影响系数很少甚至毫无物理意义；参加校正的标样回代结果往往很好，而未参加校正的标样结果常常很差；需要大量的标样计算经验影响系数。

(5) 基本参数法

基本参数法基于 $I_i \sim C_i$ 的基本理论公式和基本参数，并从理论上进行元素间吸收-增强效应的数法校正。基本参数法原则上只需纯元素或一个多元标样。影响基本参数法分析准确度的因素主要是：1) 基本参数的不准确性。例如质量衰减系数 μ 一般会有 5% ~ 10% 的相对不确定度，在一些区间内不同算法之间相差可达 30% ~ 40%；荧光产额 ω 对 K 系谱线而言相对不确定度约为 3% ~ 5%，而对 L 系谱线可以为 10% ~ 15%。2) X 射线管原级谱强度分布的不准确性，无论是测量谱或计算谱，一般约为 10% ~ 15%。3) X 射线管发出的 X 射线实际上是一束强烈发散的圆锥体，而非 $I_i \sim C_i$ 基本理论公式中所处理的入射角 ψ_1。4) 轻元素的 X 光荧光强度受化学态的影响较为严重。

(6) 理论影响系数法

理论影响系数法中的影响系数是由 $I_i \sim C_i$ 的理论公式计算所得。如果将理论影响系数法的校正公式写成如下通式

$$C_i = R_i(1 + \Sigma\alpha_{ij}'C_j) \qquad (2.5\text{-}109)$$

那末目前常用的几个校正公式中的 α'_{ij} 分别为

1) L – T 方程

$$\alpha_{ij}' = \alpha_{ij} \qquad (2.5\text{-}110)$$

2) 简化的 C – Q 方程

$$\alpha_{ij}' = \alpha_{ij} + \alpha_{ijj}C_j \qquad (2.5\text{-}111)$$

3) COLA 方程

$$\alpha'_{ij} = \alpha_1 + \frac{\alpha_2 C_m}{1 + \alpha_3(1 - C_m)} \qquad (2.5\text{-}112)$$

式中　$C_m = C_j + C_k + \cdots = 1 - C_i$。

上述三个校正公式中分别用了一个、二个和三个 α 影响系数。理论 α 影响系数与共存元素浓度 C_j 之间关系，可以通过二元试样体系进行研究。

1) 二元试样体系中 α'_{ij} 与 C_j 之间的关系　对二元试样体系，只含元素 i 和 j，则 $C_i = R_i\ (1 + \alpha_{ij}'C_j)$。当以吸收效应为主，例如：$i$ = Mn，j = V 时，α'_{ij} 为正值，且随试样组成而变；当以增强效应为主时，例如 i = Mn，j = Co 时，α'_{ij} 同样随试样组成而变，但其值为负。

2) 理论 α 系数的计算　理论 α 系数可通过表 2.5-20 所列二元假设标样浓度，先由 $I_i \sim C_i$ 理论公式计算出其相应的理论相对强度，再由所选的校正方程计算出理论 α 系数。其中 COLA 方程较为复杂。可先按表中所列次序依次算出相应的三个 α'_{ij}，并依次假设为 G1，G2 和 G3，则 COLA 方程中：α_1 = G3；α_2 = G1 – G3；α_3 = (G1 – G2) / (G2 – G3) – 1。

表 2.5-20　计算理论 α 系数所用的二元假设标样

L – T 方程	C_i = 50%，C_j = 100% – C_i = 50% 或 C_i 用平均浓度		(一个假设标样浓度)
C – Q 方程	C_i = 20% C_i = 80%	C_j = 80% C_j = 20%	(二个假设标样浓度)
COLA 方程	C_i = 0.1% C_i = 50.0% C_i = 99.9%	C_j = 99.9% C_j = 50.0% C_j = 0.1%	(三个假设标样浓度)

3) 不同试样体系的理论 α 系数

① 元素系统　如二元合金试样（Si，Al）中 Al 对 Si 的理论 α 系数 $\alpha_{Si,Al}$，一般称为基本的 α 系数。

② 氧化物系统　如水泥粉末压片试样，由于氧的存在（常可达 40% 左右），使基体效应变小，此时可将 C_i，C_j 改为氧化物的浓度，R_i 为氧化物时 i 元素的理论相对强度。这时计算出来的 α 系数即为共存元素 j 的氧化物对 i 元素氧化物的 α 系数。一般称为混合的 α 系数。

③ 熔融片系统　如岩石试样与 $Li_2B_4O_7$ 熔融后制成的玻璃圆片，此时大量熔剂的加入使基体效应大为减小，将混合的 α 系数经熔剂稀释校正后的理论影响系数称为修正的 α 系数。

4) 理论 α 系数法分析未知样的一般步骤

① 计算理论 α 系数　根据测量条件、谱仪的几何因子、试样体系和所用的校正方程，选用合适的计算机软件计算出相应的理论 α 系数。

② 用标样进行校正　根据标样的浓度和测得的谱线强度，以及预先计算得到的理论 α 系数，按校正方程求出截距 D 和斜率 E。

③ 未知样浓度的迭代求解　用迭代法求解未知样的浓度。先给出浓度的初始值 C_i^0，即 $C_i^0 = D_i + E_iI_i$，C_j^0，C_k^0 等可同样求出。当各待测元素二次相邻迭代浓度差值的绝对值均小于给定的判据时，即终止迭代，得到未知样的浓度值。

6.6　半定量分析

半定量分析能对样品中元素进行普查，样品仅经过简单处理或完全不处理，就能在很短的时间内获得一个近似定量的结果。目前有一些商业软件可用于半定量分析，这些半定量分析软件的共同特点是：用一组设定标样在软件安装时使用一次；待测试样可以是不同大小、形状和状态；分析元素的范围为从氟到铀；分析一个试样仅需 2 ~ 20 min。

6.7　样品制备

6.7.1　概述

现代 X 射线荧光光谱分析中，典型波长色散仪器的长期综合稳定性优于 0.05%，分析方法也已经相当成熟，所以，定量分析中，样品制备过程成为分析结果不确定度的主要来源之一。

样品制备的目的是要为 X 射线荧光光谱仪提供适合测



量的试样，并最大限度降低甚至消除不均匀性、矿物效应、颗粒度效应、表面光洁度等因素对分析结果的影响，同时要求有良好的重复性。

适合 X 射线荧光光谱测量的试样可以是固体，如粉末、粉末压片、玻璃熔片、块样、薄样等，也可以是溶液，甚至悬浮液，它们应满足一些基本条件，如具有一定的尺寸和厚度、通常情况和受 X 射线辐照下稳定、固体具有一定的机械强度且表面平整、粉末和液体支撑膜具有一定强度等。

X 射线荧光光谱定量分析一般需要标准样品，在样品制备过程中，标准样品和未知样应在尽可能相同的条件下处理。样品制备过程要保证引入的杂质元素和样品中的组分的遗失不影响检测结果。如常用的粉碎、研磨以及加入添加剂等可引入杂质，而高温则可使易挥发组分遗失。检测时，应针对不同的样品和不同的检测要求制定合适的制样方法。

6.7.2 固体块样的制备

对化学组成均匀且致密的固体块样，如各种金属样品及其合金等，只需将样品加工成适合测量的大小和形状，必要时还应对测量面抛光。

对于不均匀的固体块样，一般应粉碎均匀后，采用下面介绍的方法或几种方法相结合，得到适合测量的试样，若是金属或合金，可以重熔炼。

6.7.3 粉末样品及粉末压片的制备

粉末样品可以直接放在支撑膜上测量。粉末直接测量的方法制样简单，但存在诸多缺点，如粉末的松紧（密度）难以控制，使测量重复性难以保证。支撑膜的吸收作用会降低谱线的强度，特别是长波长谱线强度降低明显，不利于轻元素的检测（尤其是低含量时）。而支撑膜的散射会使背景增加。有时为安全起见，采用充氦气代替真空，不仅增加测量成本，而且也因氦气的吸收而使谱线强度降低。为了克服粉末直接测量的缺点，可将粉末压成片后测量。

粉末压片是将粉末样品在一定压力下，压制成表面光滑且有一定机械强度的圆片。在粉末压片法中，矿物效应、颗粒度效应以及压力等因素均可对检测结果有影响。

为了压制成适合测量的试样，要将样品粉碎到足够细，必要时还须添加黏结剂。根据压片机模具的不同，使用一次性铝杯、塑料环或钢环可以增加压片的机械强度。

在粉末和粉末压片样品测量中，颗粒度对不同波长的谱线具有不同的影响。波长较长的谱线对颗粒度的影响较敏感。

压片时施加的压力对谱线强度也有影响。不同压力导致压片的密度不同，从而影响谱线强度。一般压力越高，谱线强度越大。对大多数样品，活塞直径为 30～40 mm 时，压力可选用 20～40 kN。

对于一些矿物样品，通过焙烧可以减少甚至消除矿物效应的影响，如高岭土、含石英砂的陶土和膨润土经 1 200℃焙烧后，均可转变为莫来石。

6.7.4 熔融样品的制备

熔融法制样的最大优点是消除矿物效应和颗粒度效应。未知样品和校正标样都通过熔融法制成玻璃片后，矿物效应和颗粒度效应对谱线强度的影响基本消除，因此可以用理论计算的基体校正系数（如理论影响系数）对基体效应进行有效校正。采用熔融法制样还可用元素的氧化物或盐类配制校正标样，或用已有的标准样品通过加添加分析元素的氧化物或盐类的方法扩展标样中分析元素的含量范围。另外熔融法制样重复性好，制得的玻璃片可保存较长时间。

熔融法制样的缺点也是显而易见的。熔剂的稀释降低了分析线的强度；熔剂主要由轻元素如锂、硼、氧等组成，使散射背景强度增加，对测定痕量元素是不利的；熔剂的加入增加了引入杂质的机会；熔融一般在 950～1 250℃之间进行，在熔融过程中一些易挥发组分容易损失而影响测定准确度；制样时间较长、需要熔融设备、坩埚和消耗试剂，增加了分析成本。尽管如此，熔融方法依然是 XRF 定量分析的常用制样方法。

（1）熔剂和添加剂

XRF 分析中常用的熔剂为锂、钠的硼酸盐和磷酸盐，尤其是锂的硼酸盐几乎是“万能”熔剂，如四硼酸锂（$Li_2B_4O_7$）、偏硼酸锂（$LiBO_2$）和二者不同比例的混合物。表 2.5-21 列出了一些 XRF 分析中常用的熔剂。XRF 分析要求熔融制样用的熔剂应满足一些基本条件，如在一定温度下能将试样很快地完全熔融；熔融后流动性较好；容易形成玻璃体，且玻璃体有一定的机械强度、稳定、不易破裂和吸水；熔剂中不含待测元素或干扰元素；熔剂应均匀等。

在熔剂中，为了满足某种需要，有时还加入一些添加剂。如加入重吸收剂 BaO、CeO_2、$BaSO_4$ 或 La_2O_3 等，可以稳定基体；对于非硅酸盐试样，有时需加入占样品总量 25%以上的 SiO_2，以促使形成玻璃体；加入氧化剂 $LiNO_3$、$NaNO_3$、KNO_3、NH_4NO_3 和 Ba_2O_2 等，增加氧化性；加入脱膜剂碘化物或溴化物等，使熔体更容易和坩埚剥离；加入内标元素等等。添加剂可以和熔剂预先混匀，也可以在称量时或熔融过程中加入。

表 2.5-21 常用的熔剂及其性质和应用

熔剂基本组分	熔剂组成	性 质	应 用
偏硼酸锂及与四硼酸锂混合物	$LiBO_2$ $LiBO_2$ 和 $Li_2B_4O_7$ 混合物	好的力学性能，低的 X 射线吸收	酸性氧化物（如 SiO_2，TiO_2）；硅、铝耐火材料
四硼酸锂	$Li_2B_4O_7$	具有良好的力学性能	碱性氧化物（Al_2O_3）；金属氧化物，碱金属、碱土金属氧化物、碳酸盐、水泥
四硼酸钠	$Na_2B_4O_7$	熔块黏度低，吸潮	金属氧化物；岩石；耐火材料；铝土矿
偏磷酸钠	$NaPO_3$		各种氧化物（如 MgO，Cr_2O_3）
偏磷酸锂	$LiPO_3$		$YBa_2Cu_3O_x$；$LiNbO_3$；$CdWO_3$；γ-Al_2O_3；α-Al_2O_3
偏磷酸锂和碳酸锂混合物	90% $LiPO_3$ + 10% Li_2CO_3		$Bi_{0.7}Pb_{0.3}SrCaCu_2O_x$；$SrTiO_3$；$Gd_2SiO_5$，$La_3Ga_5SiO_{14}$；$La_2O_3$；等
硫酸氢钠（钾）	Na（K）HSO_4		非硅酸盐矿（铬酸盐，钛铁矿）
焦硫酸钠（钾）	Na_2（K）S_2O_7		

（2）坩埚

在 X 射线荧光光谱分析中，坩埚及模具的材料主要是 5%Au～95%Pt，其优点是熔融物黏沾在坩埚壁上现象远比用纯 Pt 好，熔剂不会浸润坩埚壁，熔融物可方便地从坩埚

中倒出和脱模。

使用5%Au~95%Pt坩埚时，要注意在熔融过程中，某些元素（如As、Pb、Sn、Sb、Zn、Bi、P、P、S、Si和C等）可与Pt形成低熔点合金或共晶混合物，造成对坩埚的损害。这些元素以及合金等，只要在熔融前充分氧化成氧化物，就对坩埚不构成损害。另外Ag、Cu、Ni等元素容易与Pt形成合金，熔融这类试样，尤其要注意选择熔剂和氧化剂。此外若用燃气喷灯熔融，坩埚外壁切忌放在还原焰上，以免Pt与碳形成碳化物。用炉子熔融时，坩埚不能放在SiC片或皿上，SiC在高温状态下坩埚损害很大。

（3）熔融

XRF熔融制样前，应通过实验确定熔剂与试样比例。这一比例应视样品和分析要求而定，常用的是10:1，有时可能低到5:1甚至2:1，也可能高到100:1。

含有有机物的样品应在熔融前于450℃以上预氧化，使有机物分解。对于含硫化物、金属、碳化物、氮化物、铁合金之类的试样，必须在熔融前对试样进行充分预氧化。要依据样品性质，并通过实验选择氧化剂和加入氧化剂的量，保证试样氧化完全，在熔融过程中不损坏坩埚。

试样与熔剂在高温下熔融，熔融温度和时间随试样种类和所用熔剂而变，原则是保证试样完全分解，通常熔融温度为950~1 200℃。熔融过程中还需要摇动坩埚，使熔体均匀。

熔融后形成的熔体通过浇铸成为可用于测量的圆片。熔融体可加入少量NH_4I、LiBr、CsI等脱模剂，有助于脱模，也有助于将坩埚中熔融物全部倒入模具中。浇铸前熔融体必须不含气泡，模具要预加热至1 000℃左右，熔融物倒入模具后，冷却至室温后取出待测。模具表面应保持平整、清洁。若玻璃片表面不平，可抛光后测量。

6.7.5 薄样的制备

薄样法的优点是基体效应几乎可以忽略；取样量可以较少，很少的液体即可用于测试；通过蒸发，使被测组分富集，可以提高检测灵敏度。

7 红外光谱法

红外光谱法又称为红外分光光度法，它是建立在分子吸收红外辐射基础上的分析方法。红外光谱是分子振动、转动能级跃迁的结果，按照光谱波长的大小，它可分为表2.5-22所示的三个光谱区域。

表2.5-22 红外辐射区的分类

名称		波长 /μm	波数 /cm^{-1}	能级跃迁类型
近红外	照相区	0.78~1.3	12 820~7 700	分子中O—H，N—H及C—N的倍频吸收
	泛频区	1.3~2.0	7 700~5 000	
中红外	基本振动区	2~25	5 000~400	分子中原子的振动及分子的转动
远红外	转动区	25~300	400~33	分子的转动，晶格振动

红外吸收光谱图一般以波数$\tilde{\nu}$为横坐标，以透光度$T\%$为纵坐标，如图2.5-48所示。

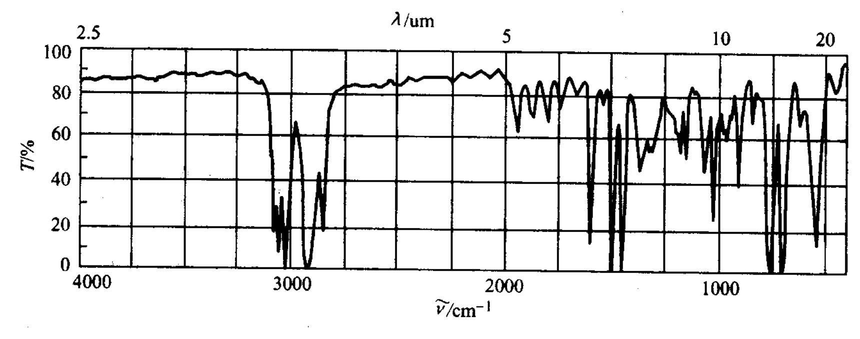


图2.5-48 聚苯乙烯的红外光谱图

7.1 红外光谱的基本原理

7.1.1 分子吸收红外辐射的必要条件

分子吸收红外辐射应满足以下两个条件。

1）分子能吸收的红外辐射，应具有刚好能满足分子跃迁时所需的能量，即$\Delta E = h\nu$，其中ΔE为两个振动能级间的能量差，ν为被吸收的红外辐射频率，h为普朗克常数。

2）辐射应与物质分子之间发生相互作用，也称偶合作用。吸收的结果是辐射的能量通过偶合而被转移到分子上。

当一定频率的红外光被分子吸收时，如上所说，这一红外辐射的频率应与吸收分子中的某个基团的振动、转动的频率相一致，亦即刚好能满足物质分子跃迁时所需的能量。同时，分子本身还必须发生偶极矩的改变，因为偶极矩的改变才使得辐射能量的传递成为可能。

分子作为一个整体应是呈电中性的，但其正负电中心可以不重合，成为一个极性分子，其极性的大小可用偶极矩μ来衡量。有

$$\mu = qd \tag{2.5-113}$$

式中，μ为偶极矩，单位为德拜（Dedye）；q为正负电中心的电荷；d为两电荷中心的距离。

分子中某个基团是具有一定的振动－转动频率的，如果照射到分子上的红外辐射频率与其相同，此时就会发生共振，光辐射的能量也就通过分子偶极矩的变化传递给分子，使分子振动的振幅发生变化。

对于不对称分子来说，分子是一个偶极子，例如HCl，振动时就会有偶极矩的变化。只有发生偶极矩变化的振动，才能观察到红外吸收谱带，这种振动称为红外活性。对于同核分子如H_2、N_2、O_2，由于振动时偶极矩为零，所以它们在红外区不产生红外光谱，被称为非红外活性。一些对称的多原子分子，虽然没有永久偶极矩，但它们除了对称伸缩振动以外，还可以作其它振动，依然存在着偶极矩的变化，因此，可以观察到振动光谱，仍有着红外活性。

7.1.2 分子的转动光谱及振动光谱

如果把双原子分子看成相距为R_0的两个质点，它围绕着通过分子质心，并垂直于价键的轴而旋转。它的转动能量可表示为

$$E = \frac{J(J+1)h^2}{8\pi^2 I} = BhcJ(J+1) \tag{2.5-114}$$

式中，J为转动量子数，即转动能级，$J=0，1，2\cdots$；h为普朗克常数；I为分子的惯性矩，$g\cdot cm^2$；B为转动常数（cm^{-1}），$B = h/(8\pi^2 Ic)$；c为光速。

对于双原子分子，允许转动能量跃迁的选律是$\Delta J \pm 1$。



如果从 $J=0$ 跃迁至 $J=1$ 时，转动能量从 $E_0=0$ 变为 E_1，则

$$E_1 - E_0 = 2Bhc - 0 = 2Bhc \qquad (2.5\text{-}115)$$

任意两转动能级之间的跃迁，则为

$$\Delta E = Bhc(J+1)(J+l+l) - BhcJ(J+l) = 2Bhc(J+l) \qquad (2.5\text{-}116)$$

由吸收条件 $\Delta E = h\nu$，得

$$\nu = 2B(J+l) \qquad (2.5\text{-}117)$$

式（2.5-117）表明，在理论上刚性双原子转动光谱应是一系列波数为 $2B$、$4B$、$6B$……的等距离谱线。事实上，双原子分子并不完全是刚性的，随着振动能量的增大，转动谱线之间的距离在减小；又由于分子间的碰撞作用，谱线最终加宽成了连续光谱。因此，纯转动光谱在红外光谱分析中应用并不多。

7.1.3　分子振动方程式及其位能曲线

如果把双原子分子看成是一根弹簧两端连着的质点（原子），这两个原子以平衡点为中心作振幅非常小的周期性振动，即可看成是简谐振动。双原子分子的振动频率 ν（Hz）可由下式表示

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} \qquad (2.5\text{-}118)$$

式中，k 为化学键的力常数，$N \cdot cm^{-1}$；μ 为折合质量，$\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$，$m_1$ 和 m_2 为两个原子的质量。

式（2.5-118）即为分子振动方程式。

不同原子对的折合质量和力常数见表 2.5-23。根据分子振动方程式，便可以计算出分子的振动频率。

表 2.5-23　一些化学键的力常数和折合质量

原子对	力常数 k /$N \cdot cm^{-1}$	折合质量 μ /1.673×10^{-24} g
C—C	4.5	6
C═C	9.6	6
C≡C	15.6	6
C—O	5.0	6.85
C═O	12.1	6.85
C—H	5.1	0.923
O—H	7.7	0.941
C—N	5.8	6.46
N—H	6.4	0.933
C≡N	17.7	6.46

7.1.4　分子的振动模式及其类型

（1）简正振动

多原子分子的振动形式十分复杂，通常将其分解为一些简单的基本振动。

如果分子由 n 个原子组成，每个原子的状态都可用空间直角坐标系 X、Y、Z 来描述。n 个原子就有 $3n$ 个运动状态，其中有 3 个平动状态，3 个转动状态，除去这两种状态后，属于分子振动的模式应有 $3n-6$ 种。

对于直线型分子，假定它的自身轴在 X 轴，那么它就不存在围绕着自身轴的化学键的转动，因此，直线型分子的振动模式应是 $3n-5$ 种。

通常把 $3n-6$ 或 $3n-5$ 个振动称为简正振动。

但实际观察到的红外吸收峰数目同简正振动的数目并不一致，这是因为：

1）存在着非红外活性的振动。

2）由于对称的缘故，有些振动的频率相同，称简并，而只能观察到一个吸收带。

3）某些振动的频率十分接近，因仪器的分辨率不够而不能分辨。

4）有些振动产生的吸收峰强度很弱，因仪器的灵敏度不够而不能检测。

5）有些振动的频率超出了仪器的测量范围。

此外，由于倍频、合频、差频，还会形成一些附加的吸收峰，这些峰的强度一般都比较弱。

（2）振动形式的类型

分子的振动形式可以分成两大类，即伸缩振动，记作（ν）和弯曲振动或称变形振动，记作（δ）。伸缩振动是指沿原子间键轴的原子距离发生周期性的连续变化，也就是改变键长的振动。弯曲振动是指两个键之间夹角发生周期性的变化，也就是改变键角的振动。各种类型的分子振动，可见表 2.5-24。

7.2　红外光谱的基团频率及其影响因素

分子振动的实质是化学键的振动，同一类型的化学键的振动具有相近的振动频率，其红外吸收光谱的吸收峰也总是出现在某一范围内。因此，分子中的一些基团总是具有一定的特征吸收，根据振动方程可以近似地推算出它们的振动频率，这些特征的频率称为基团频率。

7.2.1　常见化学基团的红外特征频率

在 4 000～6 700 cm^{-1}（2.5～1.5 μm）范围内，分子中的一些基团是有着特征的基团频率的，这些频率是根据大量的研究所总结出来的经验相关关系。通常可以将中红外光谱划分为四个区域，表 2.5-25 给出了这四个区域中一些基团的吸收区域及其特征频率。

表 2.5-24　分子振动的类型

名称及符号		分子模型	振动示意图	说　明
伸缩振动（ν）	对称伸缩振动 ν_s	AB_2		
	不对称伸缩振动 ν_{as}	AB_2		
弯曲振动（δ）	对称弯曲振动 δ_s	AB_3		在同一空间中
	不对称弯曲振动 δ_{as}	AB_3		在同一空间中
	面内弯曲（剪式）振动① δ	AB_2		在同一空间中
	面内摇摆振动 ρ	AB_2		在同一空间中
	面外弯曲（摇摆）振动 ω	AB_2		+ 表示垂直于纸面向上
	面外扭曲振动 τ	AB_2		- 表示垂直于纸面向下
	骨架振动（呼吸振动）	六元环分子		

① 又称对称弯曲振动。



表 2.5-25　红外光谱中一些基团的吸收区域及其特征频率

区域	基团	吸收频率/cm^{-1}	振动形式	吸收强度	说　明
第一区域/氢伸缩区	-OH（游离）	3 640 ~ 3 610	伸缩	m，sh	判断有无醇类，酚类和有机酸的重要依据
	-OH（缔合）	3 400 ~ 3 200	伸缩	s，b	判断有无醇类，酚类和有机酸的重要依据
					羧酸—COOH 中的 OH 伸缩振动由于缔合而向低波数位移。在 3 000 ~ 2 500 cm^{-1}附近出现一特征的宽吸收带
					—NH_4^+ 在 3 300 ~ 3 030 cm^{-1}有很强的宽吸收带
	-NH_2	3 500 ~ 3 350	反对称伸缩	m	
	-NH_2	3 400 ~ 3 250	对称伸缩	m	
	-NH-	3 400 ~ 3 300	伸缩	m ~ w	
	-SH	2 600 ~ 2 550	伸缩	w	
	P-H	2 450 ~ 2 280	伸缩	m ~ w	
	Si-H	2 360 ~ 2 100	伸缩	s，sh	
	C—H 伸缩振动				
	不饱和 C—H				出现在 3 000 cm^{-1}以上的 C—H 伸缩振动吸收，表明存在有不饱和的═ CH—（烯烃和芳香族化合物）
	≡ C—H	3 300	伸缩	s，sh	
	═ CH_2	3 080	反对称伸缩	m	
		2 975	对称伸缩	m	2 975 cm^{-1}吸收带会与链烷基的吸收重叠
	═ CH—	3 020	伸缩	m	
	苯环中的 C—H	3030 附近数条吸收带	伸缩	m	某些芳香族化合物中，主要吸收带出现在 3 000 cm^{-1}以下
	饱和 C—H				饱和 C-H 伸缩振动出现在 3 000 cm^{-1}以下（3 000 ~ 2 800 cm^{-1}），取代基影响小
	—CH_3	2 960 ± 5	反对称伸缩	s	
		2 870 ± 10	对称伸缩	m	
	—CH_2—	2 925 ± 5	反对称伸缩	s	
		2 850 ± 10	对称伸缩	s	三元环中的═ CH2 出现在（3 070 ± 10）cm^{-1}
第二区域/叁键区	-C≡H	2 260 ~ 2 210	伸缩	s ~ m，sh	
	-N≡N	2 300 ~ 2 150	伸缩	m	
	-C≡C-	2 260 ~ 2 100	伸缩	v	R-C≡C-H 2 100 ~ 2 140 cm^{-1}，R' -C≡C-R 2 190 ~ 2 260
	-C=C=C-	1950 附近	伸缩	v	此处会出现费米共振的倍频带
第三区域/双键区	C=C	1 680 ~ 1 600	伸缩	m，w	C ═ C 的吸收一般很弱，如 C ═ C 上取代基团相同，则无红外活性，故不能根据此处有无吸收来判断有无双键
	芳环中 C=C	1 600，1 580 1 500，1 450	伸缩	v	苯环的骨架振动，特征吸收，强度可变，一般1 500 cm^{-1}比 1 600 cm^{-1}强，1 450 要与 -CH_2- 的吸收峰重叠
	—C ═ O 伸缩				
	CO—（酮）	1 715	伸缩	vs	与醛相接近，比醛低 10 ~ 15 cm^{-1}，不易区分
	—CO—（醛）	1 725	伸缩	vs	与酮吸收相近，但醛在 2 820 cm^{-1}，2 720 cm^{-1}有两个中等强度特征吸收峰，后者较尖锐与其它 CH 不混淆，易识别
	—CO—（酯）	1 735	伸缩	vs	
	—CO—（酰胺）	1 680	伸缩	vs	不受氢键影响和溶剂影响，与不饱和键共轭时向低波数位移，强度不变
	—COOH（酸）	1 760 ~ 1 710	伸缩	vs	由于氢键，通常都以二分子缔合体形式存在，吸收峰在 1 725 ~ 1 700 cm^{-1}附近。在 CCl_4 中，单体和二缔合体同时存在，出现两条吸收带，单体吸收带在 1 760 cm^{-1}附近。
	—CO—O—CO—（酸酐）	1 820，1 760	伸缩	vs	两条吸收带相对强度不变
	—NO_2	1 550	反对称伸缩	s	
	（脂肪族）	1 370 ± 10	对称伸缩	s	
	（脂肪族）	1 525 ± 15	反对称伸缩	s	
	（芳香族）	1 345 ± 10	对称伸缩	s	-NO_2 的特征吸收带。（以下均是）
第四区域/指纹区	C-O	1 300 ~ 1 000	伸缩	vs	C-O 键的极性很强，故经常成为谱图中最强的吸收
	C-O-C	1 150 ~ 1 070	反对称伸缩	s	醚类中 C-O-C 的反对称伸缩常是最强的吸收
		1 000 ~ 900	对称伸缩	m	
	=C-O-C	1 275 ~ 1 200	反对称伸缩	vs	比 1 250 吸收带弱
		1 075 ~ 1 020	对称伸缩	s	
	-CH_3	1 460 ± 10	反对称伸缩	m	是 -CH_3 基特征吸收
	-CH_2-	1 460 ± 10	对称弯曲	m	
	-CH_3	1 380	对称弯曲	s	很少受取代基影响，且干扰少，是 CH_3 特征吸收
	C-F	1 400 ~ 1 000	伸缩	vs	
	O-H	955 ~ 915	面外弯曲	m，b	二聚体 -OH 面外弯曲振动，可确认 -COOH 存在
	-NH_2	900 ~ 650	面外弯曲	m，b	特征吸收带
	=CH_2	910 ~ 890	面外摇摆	s	
	C-Cl	800 ~ 600	伸缩	s	
	C-Br	600 ~ 500	伸缩	s	
	C-I	500	伸缩	s	

注：vs—很强吸收；s—强吸收；m—中等强度吸收；w—弱吸收；v—吸收强度可变；sh—尖锐吸收峰；b—宽吸收带

7.2.2 影响基团频率和吸收带形状的因素

(1) 分子的物理状态的影响

同一试样的固态、液态和气态的红外光谱，有着较大差别。在不同凝聚态下，分子化学键的振动受到不同的影响，使得红外光谱图的形状和复杂性有着显著的差别。

1) 气态　在气态状态下，参与红外吸收的分子的数目少，一般吸收谱带强度较小。压力较低时，还能观察到孤立分子的吸收带，并伴有转动的精细结构。随着气体压力的增大，分子间开始相互作用，精细结构逐渐消失，吸收带增宽。

2) 液态　分子间的相互作用增大，液态红外光谱不再出现转动结构，强度也比气态的大。当液态分子间形成氢键、发生缔合时，谱带的频率数目和强度都会发生较大变化。

3) 固态　固态物质的红外光谱，其吸收峰一般要比液态的更尖锐，峰的数目更多。由于发生分子振动与晶体振动的偶合，会出现一些新的吸收带，固态红外光谱的复杂性，对定性分析，特别是结构分析（如异构体分析）带来了很大的方便。

(2) 外部环境因素的影响

1) 溶剂效应　溶剂的极性会引起溶质的缔合，因此，在极性溶剂中，溶质的极性基团（如 C═O，—N═O 等）的伸缩振动频率将随溶剂极性的增加而降低，且强度往往增加。另外，溶剂的极性对氢键的影响也很大。

2) 氢键　氢键 X—H⋯Y 中的 X、Y 原子通常是 O、N 或 F。由于氢原子周围的力场因形成氢键而改变，故 X—H 的振动频率和强度都会发生改变。氢键越强，振动频率越小，吸收带越宽，峰强度越大。缔合程度越强，越移向低波数。这是因为氢键使电子云密度平均化，键能减小，频率下降。

形成氢键，常使得 X—H 伸缩振动的吸收频率降低，而使 X—H 弯曲振动的频率增加。未缔合的羟基吸收峰通常出现在 3 650 cm^{-1} 到 3 590 cm^{-1} 的波数范围内，而液态、固态纯化合物和许多溶液的羟基吸收峰都是在 3 600 ~ 3 200 cm^{-1} 很宽的范围内，显示出较宽的吸收带，这就是缔合影响的结果。

(3) 试样分子内部结构因素的影响

1) 电效应　化学键的力常数 k 决定于电子分布，而电子分布要受到电效应的影响。

① 诱导效应。不同的取代基具有不同的电负性，通过静电诱导，导致分子中电子分布发生变化，引起键力常数 k 的变化，就改变了键或基团的特征频率，这称为诱导效应。这种效应主要表现在振动频率随取代原子的电负性或取代基团的总的电负性而变化。

例如卤素原子与氧原子竞争电子，就会使得 C═O 键的 k 增大，从而导致频率升高。

	R—C(=O)—R′	R—C(=O)→Cl	Cl←C(=O)→Cl	F←C(=O)→F
$\nu_{C=O}$:	1715cm^{-1}	1800cm^{-1}	1828cm^{-1}	1928cm^{-1}

因为烷基酮的 C═O 上，O 的电负性大于 C 的电负性，从而导致电子云密度偏向氧原子。如有吸电子的卤素原子的加入，则会将电子云又拉回到双键上，从而使羟基的极性降低，双键得到增强，k 也就增大，吸收峰也就向高频方向位移。

② 共轭效应　共轭效应是指形成大 π 键后引起的效应。该效应使得电子云的密度平均化，双键会略有伸长，因此向低频移动，单键则略有缩短，向高频移动，也就影响了所在基团的特征频率。例如酮的 C═O 与苯环共轭时就会向低频位移。

R—C(=O)—R　　$\nu_{C=O}$: 1710 ~ 1725cm^{-1}

C$_6$H$_5$—C(=O)—R　　1695~1680cm^{-1}

C$_6$H$_5$—C(=O)—C$_6$H$_5$　　1667~1661cm^{-1}

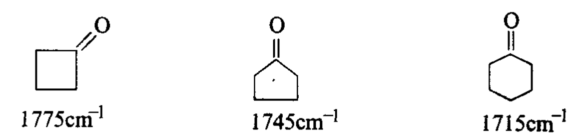
③ 中介效应　化合物中存在有孤对电子的原子，如 O、S、N 等，并与多重键原子相连时，可产生类似的共轭作用，称为中介效应。例如酰胺中 C═O 与氮原子共轭作用，使 C═O 上的电子云密度推向氧原子，双键的极性增强，键力常数 k 下降，吸收峰移向低频方向。

R—C(=O)←N̈H$_2$　　$\nu_{C=O}$:　1650cm^{-1}

当中介效应与诱导效应同时存在于某一基团时，其振动频率取决于两种效应的净结果，诱导效应大时，吸收峰移向高频，中介效应大时，则移向低频。

2) 立体效应

① 环的张力　对环状化合物，当环中有张力时，环内各键会削弱，导致伸缩振动频率降低，而与环相连的键则被增强，频率会升高。例如，四圆环的张力最大，与它相连的 $\nu_{C=O}$ 就频率最高。



② 立体阻碍　立体障碍的存在，使双键之间的共轭受到限制，键力常数就会增大，振动频率也会升高。

例如

2,4,6-三甲基苯甲醛（H$_3$C—C$_6$H$_2$(CH$_3$)$_2$—CHO）　$\nu_{C=O}$: 1680cm^{-1}

2,4,6-三甲基苯乙酮（H$_3$C—C$_6$H$_2$(CH$_3$)$_2$—COCH$_3$）　1700cm^{-1}

由于接在 C═O 上的 CH_3 的障碍，C═O 与苯环双键不能处在同一平面，使得键力常数增大，导致吸收频率升高。

3) 振动的偶合与费米共振　相邻的两个基团，若原来的振动频率很相近，它们之间就可能产生相互作用，使谱带分裂成两个，一个高于正常频率，另一个则低于正常频率，这种相互作用，就称为振动的偶合。

① 伸缩振动的偶合

a) 单键的偶合

例如 —C(—)—H 的 ν_{-C-H} 为 2 890 cm^{-1}，而 >C(H)(H) 则由于两个 C—H 振动偶合的结果，会出现两个振动频率。一个是 ←C(H)(H) ν_s 为 2 850 cm^{-1}，另一个是 ←C(H)(H) ν_{as} 为 2 930 cm^{-1}，前者是对称伸缩振动，后者则是不对称伸缩振动。

b) 双键的偶合：例如

C_6H_5—N(=O)(=O)

ν_{as}:1530cm^{-1} ν_s:1360cm^{-1}

② 弯曲振动的偶合　弯曲振动，总是发生在共用键上，如果它们的频率很相近，那么偶合就很强烈，例如，—CH_2—CH_2—，由于相邻的 CH_2 的偶合，其频率就会出现在较宽的范围内，从 750～725 cm^{-1}，呈分立的频率。

③ 费米（Fermi）共振　费米共振是指倍频和基频振动间的相互作用。当一振动的倍频出现在同一对称类型的另一振动的基频附近，则会发生振动的强偶合，被称为费米共振。出现高于和低于未混合的倍频和基频的两个频率，也就是倍频向高频移动，基频向低频移动。如果它们原先的频率靠得越近，则偶合会更强烈，其中倍频的强度增加也越多。见图 2.5-49。

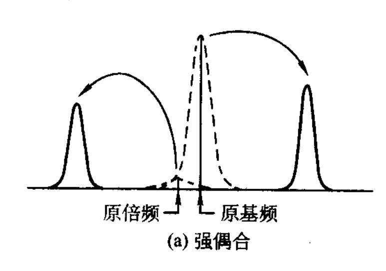


图 2.5-49　费米共振偶合的频率变化示意图（虚线移至实线处）

7.3 红外分光光度计

红外分光光度计，根据其不同的工作原理可以分为两种类型，即色散分光型的和干涉调频分光型。

7.3.1 色散型红外分光光度计

(1) 主要部件

色散型红外分光光度计主要由光源、单色器、试样装置、检测器及信号放大记录系统五大部分组成。

1) 红外光源　对于中红外区，红外光源通常为一种惰性固体，用电加热产生类似于黑体辐射的连续辐射。常用的有 Nernst 灯、硅碳棒、金属陶瓷棒及涂有稀土化合物的镍铬金属丝光源。近红外区则用钨灯、卤钨灯；远红外区是用金属陶瓷棒、高压汞弧灯等。

2) 单色器　红外单色器也是由色散元件、狭缝、反射镜等构成。

① 棱镜　使用棱镜作单色器必须要考虑制作棱镜的材料的红外特性，由于红外区波长范围较宽（0.8～1 000 μm），目前还找不到一种能在整个红外区都透明的材料，一般都有着各自使用的最佳光谱区，见表 2.5-26。如今已很少用棱镜制作红外分光光度计的色散装置，仅在红外光谱谱级分离时才使用。

表 2.5-26　几种红外光学材料的最佳使用区

材料	波长/μm	波数/cm^{-1}
石英	0.8～3.0	12 500～3 300
氟化锂	2.5～5.3	5 000～1 885
氟化钙	5.3～8.5	1 885～1 175
氯化钠	8.5～15.4	1 175～650
溴化钾	15.4～25	650～400
KRS－5（TlBr42％TlI58％）	20～35	500～285

② 光栅　采用闪耀光栅作红外色散元件，如今已广泛使用，它分辨率高。缺点是高谱级的光谱相互重叠，需要在光栅的前面加上前置滤光片将高谱级的干扰光分离掉。

3) 检测器　由于红外光量子能量低，红外检测器输出的电信号往往很小，常用的红外检测器主要有热电偶及热释电检测器，它们都是属于热检测器。此外还有气体高莱池检测器。

(2) 光路系统

已广泛使用的记录式红外分光光度计，其光路设计多为双光束光学自动平衡系统，原理即为双光束光学零位平衡，见图 2.5-50。

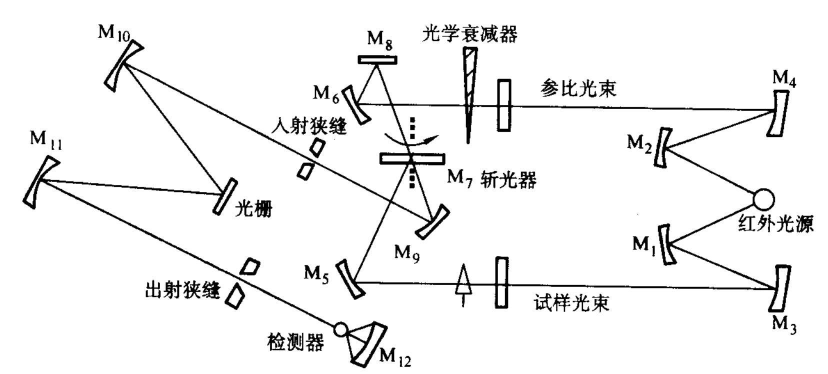


图 2.5-50　色散型红外分光光度计的光路系统（M 为反射镜）



7.3.2 傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）

（1）原理

傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）通常是由光源、迈克尔逊干涉仪来完成干涉调频的，迈克尔逊干涉仪见图2.5-51a，它是由两个互相垂直的平面反射镜和与两镜成45度角的分束器组成，其中一个是可动镜，可沿着镜轴方向前后移动。分束器为一涂有特殊材料的半透膜，红外辐射照于其上时，可以一部分反射，一部分透过。补偿板则起着补偿光路的作用。从光源发出的红外辐射经过准直镜变成平行光束，然后在分束器上分成两束光，一束光被反射至可动镜再反射回分束器，并再次发生反射和透射，透射光到达聚光镜。另一束光到达固定镜，再反射回分束器，也再次发生反射和透射，其中反射光也最终到达聚光镜，由于这两束光是相干光，移动可动镜就可改变这两束光的光程差，并最终可在聚光镜的反射方向处看到中央干涉条纹的光强变化，得到干涉图，当光程差为半波长 $\lambda/2$ 的偶数倍时，两光束为相长干涉，有最大振幅，奇数倍时相消，就有最小振幅，当待测试样放入光路中时，由于试样吸收了某一波长的能量，干涉图强度就发生相应的改变，借助于傅里叶变换技术对每个波长的强度进行计算，就可得到任何波数处的光强，即红外光谱曲线。图2.5-51b即为FI－IR的工作原理示意图。

根据傅里叶积分原理，红外干涉图的傅里叶变换对的数学表达式如下

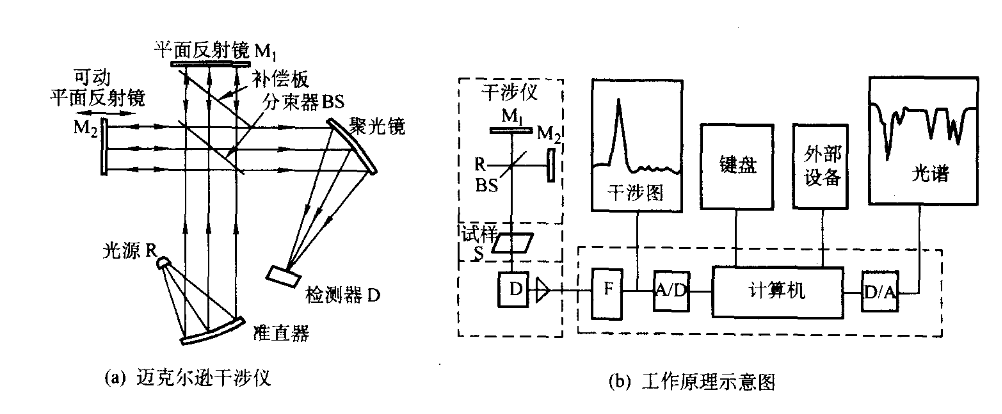
$$I(x)=\int_{-\infty}^{\infty}B(\nu)\cos 2\pi\nu x\mathrm{d}\nu \qquad (2.5\text{-}119)$$

式中，$I(x)$ 为干涉图强度，随光程差 x 变化而变化；$B(\nu)$ 为光源的强度，是频率的函数。经变换，即可得红外光谱图

$$B(\nu)=\int_{-\infty}^{\infty}I(x)\cos 2\pi\nu x\mathrm{d}x \qquad (2.5\text{-}120)$$

（2）优点

与色散型红外分光光度计相比，FT-IR有着许多优点：



(a) 迈克尔逊干涉仪　　(b) 工作原理示意图

图2.5-51　傅里叶变换红外光谱仪

1）分辨能力高。在整个红外光谱范围内可达0.1～0.005 cm^{-1}的分辨率，而一般光栅型红外分光光度计只能达到0.2 cm^{-1}。

2）波数准确度高。光谱波数的计算可准确至0.01 cm^{-1}，这是由于可动镜的位置是用氦氖激光器测定的，因而光程差非常精确。

3）扫描时间极快。一般在1 s钟即可完成全光谱范围的扫描，扫描速度比一般分光光度计提高数百倍。

4）灵敏度极高。由于不需要狭缝装置，能量损失少，灵敏度也就很高，特别适合于测量弱信号光谱。

7.4 红外光谱分析

7.4.1 红外谱图的绘制和解析方法

红外光谱的鲜明的特征性，使其特别适合于有机化合物和一些无机化合物的定性分析。由于每一化合物各有自己的特异的红外光谱，不仅可通过红外光谱进行基团分析，而且还可以通过与其它仪器分析法相结合，进行结构分析。

一般情况下，红外光谱定性分析应有依次以下几个过程。

（1）试样的分离

用于红外光谱测量的试样应是纯样品。因此，先要应用各种分离手段来纯化样品，以得到单一的纯物质。分离的手段可以是分馏、萃取、重结晶、色谱分离等。

（2）进行元素分析并计算不饱和度

经提纯的样品，应先经过元素分析，求得分子的摩尔质量，然后再根据得到的分子式计算不饱和度，以判断分子中有无双键、叁键及芳香环。

不饱和度是指有机分子中碳原子的饱和的程度，它的经验公式为

$$u=1+n_4+(n_3-n_1)/2 \qquad (2.5\text{-}121)$$

式中，u 为不饱和度；n_1、n_3、n_4 分别表示分子中一价、三价和四价原子的数目。

$u=1$ 表明该分子具有双键或饱和环状结构，$u=2$ 表明该分子具有叁键，$u=4$ 表明含有苯环或一个环加三个双键。如果分子式中含有高于四价的杂原子，经验公式不再适用。

（3）红外分析的制样和谱图的绘制

然后根据试样的性质，分别按照表2.5-27中所列的方法来进行制样和绘图。

由于谱图质量的好坏直接影响对未知样品的正确判断。因此在红外谱图绘制时还应特别注意以下的影响因素。



表 2.5-27　红外制样一览表

试样	适用的样品	制 样 方 法
气相样品	气体样品，低沸点液体样品和某些饱和蒸气压较大的样品	通常使用气体吸收池，当气体样品量较少时，可使用池体截面积不同带有锥度的小体积气体吸收池，被测气体组分浓度较小时可选用长光程气体吸收池
液相样品	液体样品，但不适于沸点在100℃以下或挥发性强的样品，无法展开的黏胶类及毒性大或腐蚀性、吸湿性强的液体	液膜制样法：将液体夹于两块晶面之间，展开成液膜层
	低沸点的液体样品或溶液样品	吸收池制样法：用注射器将样品注入液体密封吸收池中
	黏度适中或偏大的液态样品，黏度较大而又不能加热加压法展薄的样品	涂膜制样法：①加热加压法，将样品置于一晶面上，红外灯下加热，待易流动时，合上另一晶片加压展平；②溶液涂膜法，将样品溶于低沸点溶剂中，然后滴于晶片上挥发成膜
	在红外光区有极强吸收的低沸点液体和水溶液样品	全反射制样法
固相样品	易溶于常用溶剂的固体试样	溶液制样法：样品溶于溶剂中，再按液相样品吸收池法制样
	固体样品、特别是易吸潮或遇空气产生化学变化的样品；在对羟基或氨基进行鉴别时	糊状法：研磨，加入石蜡油磨匀，然后按液膜制样法操作
	该法为最常用方法，适用于绝大部分固体试样，不宜用于鉴别有无羟基存在	压片法：加入溴化钾研磨，在压片专用模具上压成片
	熔点较低的固体样品	熔融成膜法：样品置于晶面上，加热熔化，合上另一晶片
	适用于固态（粉末，纤维，泡沫塑料等）样品的测定	漫反射法：样品加分散剂研磨，加到专用漫反射装置测定
	适用于某些遇空气不稳定、在高温下能升华的样品	升华法：样品和窗片置于同一个带透红外窗口的升华装置中
	黏稠液体	液膜法 溶液挥发成膜法 加热加压液膜法 全反射法 溶液法
	膜片状样品	透过法 镜反射法 全反射法
	适用于能磨成粉的样品	漫反射法 压片法
	适用于能溶解的样品	溶解成膜法 溶液法
	适用于纤维、织物等	全反射法
	用于单丝或以单丝排列的纤维样品	显微测量技术
	不熔、不溶的高聚物，如硫化橡胶、交联聚苯乙烯等	热裂解法

1）仪器参数的影响。光源能量、增益、扫描次数等直接影响信噪比 S/N。应根据不同的测试要求及时进行必要的调整。

2）干扰因素的影响。环境的湿度、样品的污染、残留的溶剂等干扰因素均能产生红外光谱中附加的吸收带，故在光谱解析时应特别加以注意。

3）样品厚度的影响　样品的厚度或合适的样品量是很重要的，例如，对于高分子材料，对极性物质如聚酯就要求厚度小一些，对非极性物质如聚烯烃就要求厚一些。

(4) 红外谱图的解析



一般应首先观察基团区，先解析强吸收峰。特别要注意核对根据不饱和度计算所估计可能有的基团，在谱图的不同区域查找该基团特征吸收峰存在的佐证。在进行解析时，还应仔细分析红外光谱的三个重要特征。

1）谱带的位置。虽然不同的基团有着不同的特征振动频率，但由于许多不同的基团可能在相同的频率区域产生吸收，所以在做这种位置对应时要特别注意。

2）形状。有时从谱带的形状也能得到有关基团的一些信息。例如含氢键和离子的基团可以产生很宽的红外谱带。谱带的形状也包括谱带是否有分裂，可用以研究分子内是否存在缔合以及分子的对称性、旋转异构、互变异构等。

3）相对强度。在相同仪器和相同样品厚度的条件下，比较两条谱带的强度常可指示某特殊基团或元素存在的信息。如分子中含有一些极性较强的基团，就将产生强的吸收带。

（5）直接查对标准谱图

直接查对标准谱图的方法往往是最可靠的。在材料科学方面常用的图集有以下两种。

1）萨特勒(Sadtler)谱图集。由美国费城萨特勒研究室编制。它分为两大类，一类为纯度在98%以上的化合物的红外光谱，另一类为商品（工业产品）光谱。与材料有关的谱图分为单体和聚合物、纤维、增塑剂、聚合物添加剂、黏合剂和密封胶、有机金属、无机物、聚合物的热解产物等不同类别。这套谱图有四种索引。有分子式索引、字母顺序索引、化学分类索引以及谱线索引检索，该索引是以第一强峰排序。

2）赫梅尔(Hummel)和肖勒(Scholl)等著的《Infrared Analysis of Polymer, Resins and Additives, An Atlas》一书，该书主要是聚合物的红外光谱图和鉴定方法，如塑料、橡胶、纤维及树脂，另外还有助剂的红外光谱图和鉴定方法。

随着计算机技术的发展，傅里叶变换红外光谱仪已能用计算机在软件的谱库里进行检索，许多公司的红外工作站的软件也提供了大量红外光谱图作查索对照，因特网上也提供有各种红外谱库以供检索。

7.4.2　定量分析方法

1）定量分析原理　与紫外可见分光光度法一样，光吸收定律是红外光谱定量分析的基础。与紫外吸光度的测量相比，红外吸收测定的偏差较大，其原因在于红外吸收的谱带较窄，而红外检测器的灵敏度较低，测量时需增大狭缝，结果使其测量的单色性变差，因此吸收时就会发生对吸收定律的偏离。

2）测量方法　在红外光谱定量测定中，常常采用基线法来求得试样的经验吸光度，它的原理如图2.5-52所示。测定时，不用参比，并假定溶剂在吸收峰两肩部是保持不变的。在透光度图谱上选择一个适当的被测物质的吸收谱带。在这个谱带的波长范围内，溶剂及试样中其他组分应该没有吸收谱带与其重迭，也就是背景吸收是常数或呈线性变化。画一条与吸收谱带两肩相切的线 KL 作为基线，通过峰值波长处的垂线和这一基线相交于 M 点。

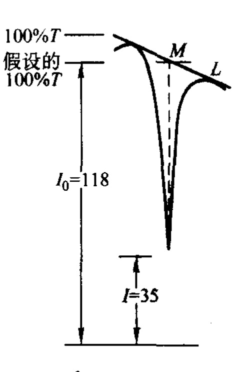
令 M 点处的透光度值为 I_0，峰值处的透光度值为 I，则这一波长处的吸光度为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} \qquad (2.5\text{-}122)$$

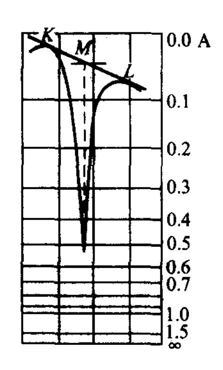
定量校准方法可采用标准曲线法，或标准加入法。

7.5　红外光谱分析的其他技术简介

红外光谱法在研究材料表面的分子结构、分子排列以及基团取向等方面是很有效的表征手段。特别是近年来各种红外附件技术的发展，如衰减全反射。漫反射、光声光谱等的应用，更加促进了红外光谱在材料的表征和材料的表面、界面的研究工作。



(a) $A=\lg\frac{I_0}{I}=\lg(118/35)=0.530$



(b) $A=0.560-0.030=0.530$

图2.5-52　红外光谱吸光度的基线法测量

7.5.1　红外反射光谱技术

红外反射光谱一般可分为内反射光谱和外反射光谱，前者有衰减全反射法（ATR），又称多次内反射法，后者有镜面反射法，反射-吸收光谱法和漫反射法。这其中尤以衰减全反射、漫反射等分析技术在材料研究中的应用较为广泛。

（1）衰减全反射法

在材料表面研究中，衰减全反射法（ATR）是使用较早的方法。ATR方法的优点是光线对样品的透射深度较浅，而且可以通过改变内反射晶体的材料和光线的入射角来改变透射深度，以研究不同深度表面的结构情况。ATR原理如图2.5-53所示。

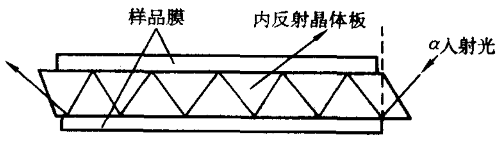


图2.5-53　ATR原理图

当光辐射由一种介质进入到另一种介质时，光线在两种介质的界面将发生反射和折射现象，而只有当光从光密介质进入光疏介质时才会产生全反射，此外入射角还要大于临界角。全反射不全是在两种介质的界面上进行的，部分光束要进入到介质中一段距离后才反射回来（一般是几到几十微米），强度是随透入深度的增加按指数规律衰减。其穿透深度与下列因素有关：光束在介质内的波长、晶体材料和待测样品的折射率以及入射角。常用的ATR晶体有KRS-5、锗、氯化银和蓝宝石晶体等。

光线透射到样品内的深度可用透射深度 d_P 来表示，即

$$d_P = \frac{\lambda_1}{2\pi\left[\sin^2\alpha - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2\right]^{1/2}} \qquad (2.5\text{-}123)$$

式中，α 为光线的入射角；λ_1 为光在内反射晶体内的波长；n_1 为内反射晶体的折射率；n_2 为样品的折射率。

在应用上，ATR方法可以直接测绘材料表面及表面涂层的化学组成，还可以改变入射角，得到材料的深度不同的红外光谱，再利用差谱技术就可得到材料不同层（例如不同涂层）的化学组成。此外，还可以研究金属和催化剂的表面吸附物，高分子薄膜、纤维和纸张上的表面处理剂、黏结剂等。

（2）漫反射法

漫反射红外光谱测定法其实就是收集高散射样品（特别是粉末样品）的红外光谱信息。当粉末样受到红外辐射后，

会产生大量的向各个方向的的散射光，如用凹面镜将其全部收集起来，通过检测便得到试样的漫反射图。

Kubelke－Munk 方程式认为，在漫反射中存在着以下的关系：

$$f(R_\infty)=\frac{(1-R_\infty^2)}{2R_\infty}=\frac{K}{S} \qquad (2.5\text{-}124)$$

式中，$f(R_\infty)$ 为校正后的光谱信号强度；R_∞ 为试样在无限深度下（大于 3 cm）与无红外吸收的参照物（KBr 和 KCl）漫反射之比；K 为试样分子吸收系数；S 为试样散射系数。

原始的漫反射谱横坐标是波数，纵坐标是漫反射比 R_∞，经过 K－M 方程校正后，最终得到的漫反射光谱图与红外吸收谱图相类似。如图 2.5-54 所示。将 DR（漫反射）谱经过 K－M 方程校正后即可进行定量分析。

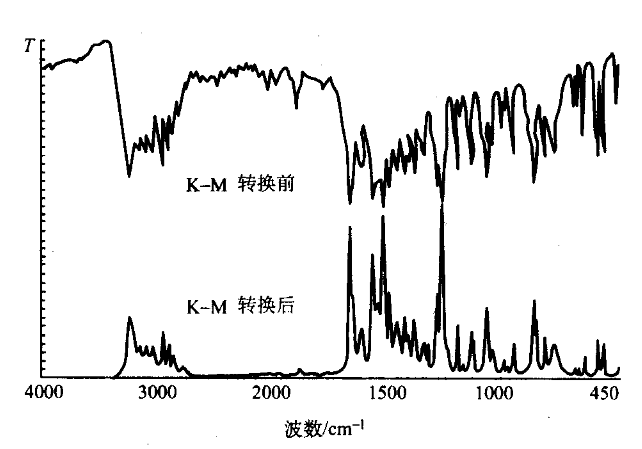


图 2.5-54 漫反射谱的 K－M 转换

测量时，无需 KBr 压片，可直接将粉末样品放人试样池内，用 KBr 粉末稀释后，测其漫反射谱。对于固体样还可以用优质的金刚砂纸轻轻磨去其表面的方法来制备，并且还可在砂纸上测量已被磨过的样品，由于金刚石的高散射性，可以得到高质量的谱图。

在红外测定固态样品时，压片法、石蜡或氯化石蜡糊状法和溶液都可能与样品有某种程度的相互作用，而且这些“稀释剂”本身也有特征吸收。漫反射法测定粉末状样品，能保留常规光谱的所有特征，不和稀释剂发生作用，对样品的大小及形状也没有什么严格要求，是一个较为令人满意的技术。但其对表面光滑的样品仍然有问题，样品也必须是小而均匀的粉末。

7.5.2 红外光声光谱技术

傅里叶红外光热光声光谱技术出现于 20 世纪 70～80 年代间，由于这种技术具有独特的优点，使其很快得到了广泛的应用。

用这种技术可直接测量样品表层的吸收光谱。光热光声光谱（PAS）和常规红外光谱法的基本差别是检测入射光吸收的方式不同。常规红外光谱光的吸收是用光电传感器检测透过的光通量，然后与没有样品时的光通量比较来完成的。在 PAS 中，光的吸收用声传感器检测，检测是通过周围气体压力的变化来测定的。PAS 信号固有的优点是直接正比于吸收的光，因此能测量吸收非常弱的样品。

FTIR－PAS 光谱仪的检测原理如下。

从中红外光源发出的光进人干涉仪调制后进人光声池聚焦到样品上，当气体、液体或固体吸收这类辐射光时，吸收的光能全部或部分转变成分子的动能。若测定的是气态样品，密封小室中的气体随温度增加，其压力也相应增加。如果入射光被调制成声频范围，在此频率下产生的压力波动就能用微音器检测。若是凝聚态样品，可将其放在封闭池中。池上有一个光学窗口可透过红外辐射（如用 KBr、KRS－5 为窗口），池内充满了不吸收红外光的气体。样品吸收的能量转化成热能释放出来，热传到样品表面，再热耦合到样品表面的（池内）气体，随之产生压力变化。这变化通过小的连接通道进入微音器室，就能被检测到压力的变化，再通过电路转换成电压的变化，放大并经计算机处理，就可由显示器显示或绘图仪绘出光谱图。

FTIR－PAS 可测定各类凝聚相样品，如块状固体，粉末，纤维等；可测定不透光样品且无需粉碎；特别适合于样品表面物种的鉴定，可用来研究催化剂表面吸附物，吸附形态，反应过程中间产物等等。还可以改变调制频率，若调制频率高，光声光谱主要测得的是材料的表层信息；若降低调制频率，则光谱将反映材料内层的信息，因此，它已成为一种重要的 FTIR 光谱技术。

7.5.3 近红外光谱（NIR）技术

近红外谱区的波长范围为 0.75～2.5 μm。分子在近红外区的吸收主要是一些能量较低的电子跃迁以及分子振动跃迁所产生的。与中红外区的分子振动基频吸收不同，NIR 区由于频率较高，分子对其吸收主要是分子振动的倍频吸收与合频吸收。由于分子振动的倍频吸收和合频吸收发生的机率小，有机分子在近红外区的摩尔吸光系数要比中红外谱区小 1～2 个数量级。

近红外光谱虽早已被发现，但由于其谱带的复杂性而不易归属，强度又弱，因此一直未得到应用。但近年来被注意到，近红外谱区的光谱分析在天然产物的快速成分分析方面有着实际应用，这就促使了近红外反射光谱法的发展，使得近红外反射光谱法已成为分析农产品中的蛋白质，脂肪，水分，氨基酸，淀粉，油，纤维素等的重要工具，该方法还应用于织物、纸张等含水量的测定。如今许多国家，都已把近红外反射光谱分析谷物作为公认的方法，该方法已在国际上受到很大重视，并且得到了普遍使用。

7.5.4 红外光谱联用技术

傅里叶变换红外光谱仪的发展使得红外定性分析更加快速、灵敏，这就使得红外光谱仪与其他分析仪的联用成为可能，因而也就使得红外光谱联用技术得到了迅速的发展。目前已有的红外光谱联用技术有：

（1）色谱-红外光谱联用技术

这其中有气相色谱-傅里叶变换红外光谱（GC-FTIR）、高效液相色谱-傅里叶变换红外光谱（HPLC-FTIR）、超临界流体色谱-傅里叶变换红外光谱（SFC-FTIR）、薄层色谱-傅里叶变换红外光谱（TLC-FTIR）。

以 GC-FTIR 为例，该联用技术已广泛地应用于化工、环保、能源、生化、医药、冶金等领域。

（2）热重分析-傅里叶变换红外光谱（TGA-FTIR）联机分析技术

热重分析是利用程序温度控制下测量样品的重量随温度变化的一种分析仪器技术。它的分析信息是样品失重与温度或时间之间构成的函数关系，但它难于全面提供样品失重部分的定性分析，例如失重部分的分子结构、晶态、相变等信息。这两种仪器的联机类似于 GC－FTIR 的联机关系。只要将物质在受热时所释放的挥发组分引入红外光谱的吸收池中，即可用红外光谱对其进行定性和定量分析。该方法已在高分子材料的分析中得到很好的应用。

（3）显微分析-傅里叶变换红外光谱

随着科学技术的发展，对于微量分析和微区分析已成为分析测试技术的重要研究方向。

配备红外显微镜的傅里叶变换红外光谱仪可以用于测定微量和生物样品的红外光谱。来自傅里叶变换红外光谱仪的干涉红外光进入红外显微镜系统之后，经光学聚焦到显微镜的载物台中心并形成测试样品的光路。该方法因此可直接测试样品某特定部位的化学成分，得到该微区物质的高质量的红外谱图。

红外显微镜在在刑事案件中的应用极为广泛，如分析遗留在现场的各种有机物证，如油漆、树脂、塑料、纤维、黏合剂、可燃物、爆炸物、药物、毒物、橡胶及其制品等。也可用于分析部分无机物证，如矿物、无机填料、颜料等。除了法庭科学中的应用外，在材料研究领域中也有着广泛的应用，例如可研究微小的电子元件。

8　激光拉曼光谱法

拉曼光谱是一种散射光谱。拉曼光谱分析法是基于印度科学家 C.V. 拉曼（Raman）所发现的拉曼散射效应，对与入射光频率不同的散射光谱进行分析以得到分子振动、转动方面的信息，并应用于分子结构研究的一种分析方法。

最初由于使用的光源强度不高，产生的拉曼效应太弱，拉曼光谱应用的研究曾经落后于红外光谱并被其所取代。从20世纪60年代起，随着激光技术的发展，引入新型激光作为激发光源的拉曼光谱技术得到了迅速的发展，相继出现了一些新的拉曼光谱技术以及与其他分析方法的联用技术，例如表面增强拉曼光谱、傅里叶变换拉曼光谱、拉曼显微镜等等。目前，拉曼光谱分析技术已在化学化工、生物医学、材料科学、环境科学和半导体电子技术等各种领域得到广泛的应用。

8.1　拉曼光谱的基本原理

当频率为 ν_0 的入射光照射到气体、液体或透明晶体样品上时，绝大部分的入射光可以透过，其中仅有大约 0.1% 的入射光光子在与样品分子发生碰撞后发生了向各个方向的散射。如果是弹性碰撞，即不发生能量交换，只是改变方向，此时的光散射称为瑞利散射；若入射光光子与样品分子在发生碰撞时有能量交换，不仅改变了方向，而且散射光的频率也发生改变而不同于激发光的频率，即称为非弹性碰撞，这种光散射就称为拉曼散射。产生拉曼散射的原因是光子与分子之间发生了能量交换，若光子把一部分能量给了样品分子，得到的散射光能量减少，在垂直方向测量到的散射光中，可以检测到频率为（$\nu_0-\Delta E/h$）的线，称为斯托克斯线，如图 2.5-55 所示；若相反，光子从样品分子中获得了能量，在大于入射光频率处接收到散射光线，则称为反斯托克斯线。

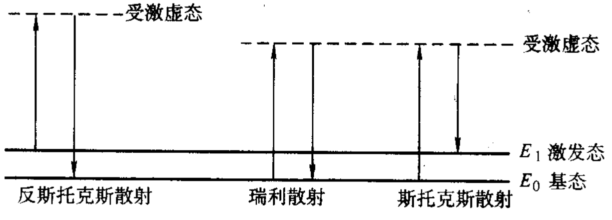


图 2.5-55　拉曼散射效应能级跃迁图

对于斯托克斯（Stokes）拉曼散射来说，分子由基态 E_0 最终被激发至振动激发态 E_1 能量差为

$$\Delta E = E_1 - E_0 \tag{2.5-125}$$

此时，斯托克斯散射光的频率 ν_- 相应为

$$\nu_- = \nu_0 - \Delta E/h \tag{2.5-126}$$

同理，反斯托克斯（Anti－Stokes）散射光的频率为 ν_+

$$\nu_+ = \nu_0 + \Delta E/h \tag{2.5-127}$$

可知，斯托克斯散射光的频率与反斯托克斯散射光的频率与激发光频率之差为

$$\Delta\nu = E/h \tag{2.5-128}$$

$\Delta\nu$ 就统称为拉曼位移。斯托克斯散射通常要比反斯托克斯散射强得多，拉曼光谱仪通常测定的大多是斯托克斯散射。

由于拉曼位移 $\Delta\nu$ 取决于分子振动能级的改变，不同的化学键或基团有着不同的振动能级，因此其拉曼位移 $\Delta\nu$ 是具有特征性的，这就是拉曼光谱能够作为分子结构分析工具的原因。

8.2　拉曼光谱的特点

拉曼光谱与红外光谱一样，都能提供分子振动频率的信息，但它们的产生的机理不同。拉曼光谱为散射光谱，而红外光谱是吸收光谱。拉曼散射过程来源于分子的诱导偶极矩，与分子极化率的变化相关。通常非极性分子及基团的振动导致分子变形，会引起极化率变化，因此非极性分子及基团是拉曼活性的。

两种技术包含的信息通常是互补的，例如，非极性基团通常是拉曼活性的，因而对于相同原子的非极性键振动如 C—C，N—N 及对称分子的骨架振动，均能获得有用的拉曼光谱信息。可是分子对称骨架振动的红外信息却很少见到。当原子间的某个键产生一个很强的红外信号时，对应的拉曼信号则较弱甚至没有，反之亦然。它们之间存在着相互排斥、相互允许、相互禁阻的关系，故拉曼光谱和红外光谱能相互补充，有利于较完整地获得分子振动能级跃迁的信息，两种方法互相配合，可作为判断化合物结构的重要手段。

与红外光谱相比，拉曼散射光谱主要具有下述优点：

1）拉曼光谱的生成是一个散射过程，因而任何大小、形状、透明程度不一的样品，只要能被激光照射到，就可直接用于测量。由于激光束直径小，可聚焦，极微量的样品也都可以测量。

2）水由于极性很强，其红外吸收非常强烈。但水的拉曼散射却极微弱，因而水溶液样品可直接进行测量，这对生物大分子的研究非常有利。此外，玻璃的拉曼散射也较弱，所以玻璃可作为窗口材料，液体、固体粉末样品均可放于玻璃毛细管中来检测。

3）对于聚合物来说，拉曼光谱可得到更丰富的谱带，S—S，C—C，C＝C，N＝N 等化学键在拉曼光谱中的信号都很强烈。

8.3　激光拉曼光谱仪

激光拉曼光谱仪和其他光谱仪基本相同，主要由单色光源（激光）、样品室、样品光路、分光系统（双单色仪）、检测器、计算机控制系统或记录仪等部分组成，见图 2.5-56。

由于拉曼散射强度大约只有入射激发光源强度的 10^{-6}，因而在实验中需要很强的光源。拉曼光谱仪主要使用的激光器有 He-Ne，Ar，Kr 等气体激光器以及二极管光泵的YAG-Nd 激光器。在用于共振拉曼光谱或选择性激发时；也可使用输出波长连续可调的染料和蓝宝石激光器。当激光经反光镜照射到样品时，通常是在同入射光成 90° 的方向收集散射光。



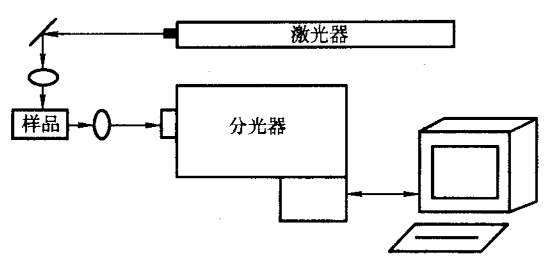


图 2.5-56 激光拉曼光谱仪示意图

为抑制杂散光，常用双光栅单色器。散射信号经分光后，进入检测器，再经光电倍增管将微弱的光信号变成微弱的电信号，然后由微电放大系统放大，由记录仪记录之。

根据分光原理的不同，拉曼光谱仪分为色散型（光栅光谱系统）和干涉型（傅里叶变换系统）两大类。从 1986 年开始发展起来的傅里叶变换（FT）拉曼光谱技术，采用近红外激光作光源，避免了荧光干扰和样品破坏，可以穿透生物组织，能直接获取生物组织内分子的有用信息；同时 FT 技术的应用使它可通过一次扫描完成全波段范围的测定。并具有分辨率高、波数精度和重现性好的优点，还可进行差谱等光谱数据的处理。但是与传统的色散型光谱仪相比，它也有着信噪比低，低波数范围不能测量的弱点。

8.4 拉曼光谱的应用

一般来说，任何两种不同的化合物均有着不同的拉曼谱图，即各谱带的波数和强度不同，由此可对化合物进行定性的分析鉴定。而另一方面，不同化合物中同一基团或化学键又能给出大致相近的拉曼谱带，因此又可进行基团的鉴别。

拉曼光谱技术几乎不需要样品制备，可直接测定气体、液体和固体样品，并且可用水作溶剂。由于水和玻璃的散射光谱极弱，因此在含水溶液、不饱和碳氢化合物、聚合物结构、生物和无机物质及医药制品等方面的分析要比红外光谱分析法优越，并在材料结构研究中成为重要的分析工具。

8.4.1 在无机化合物研究中的应用

在无机化合物研究方面，拉曼光谱可用于对各种矿物如碳酸盐、磷酸盐、砷酸盐、钒酸盐、硫酸盐、铝酸盐、钨酸盐、氧化物和硫化物等的分析，也能鉴定红外光谱难以鉴定的高岭土、多水高岭土及陶土等。在对过渡金属配合物、生物无机化合物以及稀土类化合物等的研究中也都取得了良好的效果。对无机化合物进行拉曼测试时，由于离子键化合物没有拉曼散射峰，只有共价键才有拉曼散射，因此无机化合物的拉曼谱要比有机化合物更为简单。无机化合物的拉曼光谱有着以下特点：水的极化率变化很小，因此在 1 600 ~ 1 700 cm^{-1}范围内不会产生大的干扰，对无机水溶液的测试比红外方便得多；其次，各金属—配位体键的振动频率都在 100 ~ 700 cm^{-1}范围内，对于拉曼光谱这一段光谱区域，只要采用合适的滤光片将瑞利散射的干扰除去即可；此外，金属离子和配位体间的共价键常具有拉曼活性，由此拉曼光谱可提供有关配位化合物的组成、结构及其无机化合物稳定性等重要信息。

8.4.2 在有机化合物研究中的应用

拉曼光谱在有机化学方面主要是用于结构的鉴定，拉曼位移的大小、强度及拉曼峰形状是确定化学键、基团的重要依据。利用偏振特性，拉曼光谱还可以作为顺反式结构判断的依据。由于拉曼光谱振动迭加效应较小，谱带较清晰，倍频和合频很弱，易于进行偏振度测量，以确定分子的对称性，因此较容易确定谱带归属，在不饱和碳氢化合物、杂环化合物、染料以及有机化合物的结构表征等方面均已成为重要的分析手段之一。

8.4.3 在高聚物方面的应用

拉曼光谱可以提供关于碳链或环的结构信息。在研究异构体（单体异构、位置异构、几何异构等）方面，拉曼光谱可以发挥其独特作用。拉曼光谱也用于高聚物的硫化、风化、降解、结晶度和取向性等方面的研究。

8.4.4 在生物科学方面的应用

拉曼光谱是研究生物大分子的有力手段，由于水的拉曼光谱很弱、谱图又很简单，故拉曼光谱可以在接近自然状态、活性状态下来研究生物大分子的结构及其变化，蛋白质二级结构的研究、DNA 和致癌物分子间的作用、视紫红质在光循环中的结构变化、红细胞膜的研究等。拉曼光谱可直接对生物环境中的酶、蛋白质、核酸等具有生物活性物质的结构进行研究。利用表面增强技术（SERS），可以使与金属直接相连的分子层的散射信号增强 10^5 ~ 10^6 倍。研究人员由此解决了生物化学、生物物理和分子生物学中的许多问题，包括提供分子的特殊基团与界面的相互作用、生物分子与金属表面的键合方式等。

8.4.5 在材料表面和薄膜方面的应用

拉曼光谱在材料的研究方面，在相组成、界面、晶界等课题中也做了很多工作，例如用拉曼光谱研究金刚石和类金刚石薄膜；无机化合物拉曼光谱还成为 CVD（化学气相沉积法）制备薄膜的监测和鉴定手段。尽管拉曼散射很弱，拉曼光谱通常不够灵敏，但利用共振或表面增强拉曼就可以大大增强拉曼光谱的灵敏度，表面增强拉曼光谱学（SERS）已成为拉曼光谱研究中活跃的一个领域。有关表面增强拉曼光谱学的内容可以参考相关的专著。

9 核磁共振法

核磁共振（Nuclear Magnetic Resonance，NMR）是研究物质结构的一个非常重要的工具。它是在 1946 年由哈佛大学的 E.M.Pucell 和斯坦福大学的 F. Bloch 两个研究小组首次各自独立观察到核磁共振信号而正式诞生，20 世纪 50 年代初就有了连续波核磁共振谱仪，到了 60 年代出现了脉冲傅里叶变换 NMR 技术（PFT－NMR）和磁场超导化技术。随着核磁共振理论的不断发展和完善，再加上计算机技术的飞速发展，则到了 70 年代后期，80 年代则又有了多维核磁共振技术（2D-NMR，3D-NMR 等）和其他许多新的实验方法。磁场强度亦越来越高，目前 900 MHz 的商品谱仪已经问世。随着科技的发展，核磁共振技术在物理、化学、生物、医学、材料等研究领域中的应用越来越广泛、深入。

9.1 核磁共振基本原理

9.1.1 物质的磁性

如果把物质置于磁场强度为 B_0 的磁场中，则该物质内部的磁场强度（也称为磁感应强度）B 为

$$B = B_0 + B' \qquad (2.5\text{-}129)$$

式中，B'为物质被磁化而产生的附加磁场强度。



磁场强度 B 的国际（SI）单位是特斯拉（Tesla；简写为 T），但历史上习惯用高斯（Gauss；简写为 Gs）单位，两者的换算关系是 $1\ T = 10^4\ Gs$。由于高斯这个单位的量值正好适用于目前普通实验条件下的磁场强度的测量范围，使用较为方便，因此在许多场合仍与国际单位并用。

物质按其在外磁场作用下表现出的磁性可分为三大类。

1）逆磁性物质　物质在外磁场作用下，被诱导产生的附加磁场强度 $B' < 0$ 即 B' 和 B_0 反向，则该物质被称为逆磁性物质。逆磁性物质的分子、离子或原子的电子壳层中，电子是配对的，配对的电子自旋磁矩相互抵消，相应电子的轨道运动的磁矩也两两抵消。当外加磁场作用于逆磁性物质时，根据楞次（Lenz）定律，则产生诱导电流，由此而产生与原来磁场方向相反的 B'。可见，由于外磁场作用而诱导产生磁矩，它不是物质本身固有的磁矩。这就是逆磁性的来源。

2）顺磁性物质　物质在外磁场作用下，被诱导产生的附加磁场强度 $B' > 0$ 即 B' 和 B_0 同向，则该物质被称为顺磁性物质。顺磁性物质的分子（原子、离子）中存在未成对的电子，其自旋产生磁矩，亦称永久磁矩。在通常情况下，由于该分子磁矩的方向是随机的，所以不呈现磁性。当其处于外加磁场中，分子的永久磁矩随外磁场取向，就显现与 B_0 同向的 B'。这就是物质顺磁性的来源。应当指出，此时，逆磁性仍然存在，只是微弱的逆磁性被较强的顺磁性掩盖。

3）铁磁性物质　另外一种情况是，物质在外磁场作用下，被诱导产生的附加磁场强度，虽然 $B' > 0$，且与 B_0 同向，但随 B_0 增加而急剧增加，当外磁场消失后，这种物质的磁性并不消失，呈现出滞后的现象，这类物质称为铁磁性物质。铁磁性物质中也存在永久磁矩，但它不像顺磁性物质中的永久磁矩那样是相互孤立的，以致在无外加磁场时，由于晶体的热骚动而处于完全混乱的排列状态。铁磁性物质中的永久磁矩之间存在强烈的偶合作用，即使在无外加磁场时，永久磁矩在许多微小区域内成有序排列，即形成了所谓磁畴结构。但各个磁畴的磁矩方向一般各不相同，因此整体并不显示宏观磁化。当外加磁场时，磁畴的磁矩方向沿外磁场方向排列，则物质被强烈磁化。当外磁场消失后，磁畴的磁矩方向仍呈现规则排列，物质的磁性并不马上消失，呈现出滞后的现象。

总之，物质的逆磁性、顺磁性和铁磁性分别是由楞次定律、未成对电子的自旋和磁畴结构所引起的。可见，物质的磁性是物质的宏观物性，它是分子内部微观结构的反映。

9.1.2　核磁矩及与外磁场的相互作用

实验和理论都证明，$I \neq 0$ 的原子核都有自旋运动，其自旋产生的角动量是

$$M_I = \sqrt{I(I+1)}\hbar \tag{2.5-130}$$

式中，M_I 为自旋产生的角动量；I 为核自旋量子数；$\hbar = h/2\pi$。

核自旋量子数取决于组成核的质子和中子的自旋和轨道运动及其相互作用的综合结果。对于质量为奇数的核，I 为半整数 1/2，3/2，…；质量为偶数，质子数为奇数的核，I 为整数 1，2，3，…；而质量和质子数都为偶数的核，则 I 为零，其自旋角动量亦为零。核自旋角动量在 z 方向的分量是

$$M_{I_z} = m_I \hbar \tag{2.5-131}$$

式中，m_I 为核的自旋磁量子数。

自旋磁量子数的值是 $m_I = I, I-1, \cdots, -I$；所以核自旋角动量是空间方向量子化的，它在 z 方向投影的最大值是 $M_{MAX} = I\hbar$。

和其他带电粒子运动能产生磁场一样，核的自旋运动也产生磁场，类似于使核成为一个小磁体，其核磁矩是

$$\mu_I = \gamma M_I = g_N(e/2m_p)M_I \tag{2.5-132}$$

即

$$\mu_I = g_N(e\hbar/2m_P)\sqrt{I(I+1)} = g_N\mu_N\sqrt{I(I+1)} \tag{2.5-133}$$

在 z 方向的分量是

$$\mu_{Iz} = \gamma M_{Iz} = m_I g_N \mu_N \quad m_I = I, I-1, \cdots, -I \tag{2.5-134}$$

式中，μ_I 为核磁矩，它也是空间方向量子化的；m_p 为核的质量；g_N 为相应的 g 因数，目前还只能从实验上得到 g_N 的值；μ_N 为核磁子，$\mu_N = e\hbar/2m_p$。核磁子是一个物理常数，常称为核磁矩的单位，其值是 $5.051 \times 10^{-27}\ J \cdot T^{-1}$。$\gamma$ 为核的磁旋比，$\gamma = eg_N/2m_p = g_N\mu_N/\hbar$。

核的磁旋比是反映原子核内部禀性的一个物理量，可正可负。γ 值越大，其核的磁性就越强，则检测灵敏度高，其信号易被观察。^1H 核的 γ 值是 $26.7519 \times 10^7\ T^{-1} \cdot s^{-1}$；$^{13}C$ 核的 γ 值是 $6.7283 \times 10^7\ T^{-1} \cdot s^{-1}$；$^{15}N$ 核的 γ 值是 $-2.712 \times 10^7\ T^{-1} \cdot s^{-1}$。

当外磁场 B_0 作用在自旋不为零的核上，核磁矩与磁场相互作用是

$$E = -\mu_I B_0 \tag{2.5-135}$$

若令外磁场方向为 z 方向，式（2.5-135）即是

$$E = -\mu_I B_0 = -m_I g_N \mu_N B_0 \tag{2.5-136}$$

由于 $m_I = I, I-1, \cdots, -I$，共有 $(2I+1)$ 个值，这说明在外磁场 B_0 作用下，原来简并度为 $(2I+1)$ 的不同取向的核磁矩，分裂成 $(2I+1)$ 个能量间隔为 $g_N\mu_N B_0$ 的不同能级，随着外磁场 B_0 增加，其能级间的间隔也增加。其核磁能级与外磁场 B_0 关系如图 2.5-57 所示。例如质子 ^1H，$I = 1/2$，$m_I = 1/2, -1/2$，相应的核磁能级 $E = -(\pm 1/2)\ g_N\mu_N B_0$。

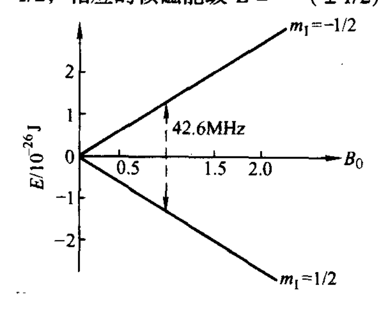


图 2.5-57　^1H 核自旋能级与外磁场 B_0 的关系

9.1.3　核磁共振现象

由前节所知，外磁场 B_0 作用在自旋量子数为 I 的原子核上，由于外磁场与核磁矩的作用，使能量简并的 $(2I+1)$ 种不同取向的核磁矩分裂成 $(2I+1)$ 个能量间隔为 $g_N\mu_N B_0$ 的不同能级，该能级也称为塞曼（Zeaman）能级，其能量值如式（2.5-136）所示

$$E = -\mu_{Iz} B_0 = -m_I g_N \mu_N B_0$$

当某核的 $I = 3/2$ 时，其空间取向和塞曼能级如图 2.5-58 所示。

由于核磁能级之间的跃迁选律是 $\Delta m_I = \pm 1$，即在相邻能级之间跃迁，其能量之差为

$$\Delta E = g_N \mu_N B_0 = \gamma\hbar B_0 \tag{2.5-137}$$

若一个频率适当的电磁波辐射到磁场中的样品上，能量恰好等于该核的两个相邻能级的差，即 $h\nu = \Delta E$，那么就可观察到此原子核从低能级到相邻高能级的跃迁，这种跃迁称为核磁共振，所吸收的电磁波的频率是

$$\nu = |\Delta E|/h = g_N \mu_N B_0/h = \gamma B_0/2\pi = \omega/2\pi \tag{2.5-138}$$

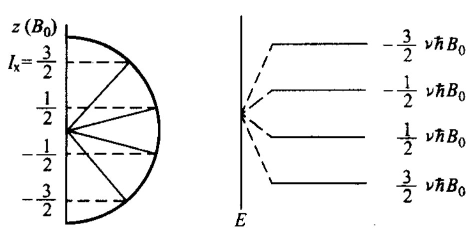


图 2.5-58　$I = 3/2$ 的核自刻在外磁场 B_0 中的空间取向和 Zeeman 能级图

式中，ω 为圆频率。

如果外磁场强度 B_0 为 1 T，这时^{1}H 的核吸收频率是

$$\nu = (26.751\,9 \times 10^{-7}\ \mathrm{T^{-1}s^{-1}})1\ \mathrm{T}/2\pi = 42.6\ \mathrm{MHz}$$

这个频率处于电磁波的射频部分。

核磁共振（NMR）谱就是描述在不同电磁波频率下的核磁共振吸收情况。核磁共振研究的对象是自旋量子数 $I \neq 0$ 的核。研究得最多的核是^{1}H 核和^{13}C 核，它们的核磁共振谱分别称为是^{1}H 核磁共振谱和^{13}C 核磁共振谱。^{1}H 核磁共振谱又可写为 pmr 即质子磁共振谱（proton magnetic resonance），或^{1}H NMR。

表 2.5-28 给出了一些核的性质，如自旋量子数、自然丰度，绝对灵敏度等。

表 2.5-28　一些核的性质

元素	自旋量子数	自然丰度 /%	绝对灵敏度	共振频率① /MHz	元素	自旋量子数	自然丰度 /%	绝对灵敏度	共振频率① /MHz
^{1}H	1/2	99.98	1.00	300.00	^{47}Ti	5/2	7.28	1.52×10^{-4}	16.910
^{2}H	1	1.5×10^{-2}	1.45×10^{-6}	46.051	^{49}Ti	7/2	5.51	2.07×10^{-4}	16.914
^{6}Li	1	7.42	6.31×10^{-4}	44.146	^{51}V	7/2	99.76	0.38	78.864
^{7}Li	3/2	92.58	0.27	116.590	^{53}Cr	3/2	9.55	8[illegible]62 $\times10^{-3}$	16.956
^{11}B	3/2	80.42	0.13	96.251	^{55}Mn	5/2	100	0.18	73.993
^{13}C	1/2	1.108	1.76×10^{-4}	75.432	^{57}Fe	1/2	2.19	7.38×10^{-7}	9.693
^{14}N	1	99.63	1.01×10^{-3}	21.671	^{59}Co	7/2	100	0.28	70.842
^{15}N	1/2	0.37	3.85×10^{-6}	30.398	^{61}Ni	3/2	1.19	4.25×10^{-5}	26.808
^{17}O	5/2	3.7×10^{-2}	1.08×10^{-5}	40.670	^{63}Cu	3/2	69.09	6.43×10^{-2}	79.515
^{19}F	1/2	100	0.83	282.231	^{65}Cu	3/2	30.91	3.52×10^{-2}	85.183
^{23}Na	5/2	100	9.25×10^{-2}	79.353	^{67}Zn	5/2	4.11	1.17×10^{-4}	18.762
^{25}Mg	5/2	10.13	2.71×10^{-4}	18.359	^{77}Se	1/2	7.58	5.25×10^{-4}	57.203
^{27}Al	5/2	100	0.21	78.172	^{95}Mo	5/2	15.72	5.07×10^{-4}	19.544
^{29}Si	1/2	4.7	3.69×10^{-4}	59.595	^{97}Mo	5/2	9.46	3.24×10^{-4}	19.957
^{31}P	1/2	100	6.63×10^{-2}	121.442	^{109}Ag	1/2	48.118	4.86×10^{-5}	13.956
^{35}Cl	3/2	75.53	3.55×10^{-3}	29.395	^{127}I	5/2	100	9.34×10^{-2}	60.021
^{39}K	3/2	93.1	4.73×10^{-4}	13.999	^{129}Xe	1/2	26.44	5.60×10^{-3}	82.981
^{43}Ca	7/2	0.145	9.28×10^{-6}	20.184	^{133}Cs	7/2	100	4.74×10^{-2}	39.351
^{45}Sc	7/2	100	0.30	72.882	^{207}Pb	1/2	22.6	2.07×10^{-3}	62.765

① 磁场强度为 7.046 3 T 时的共振频率。

9.2　核磁共振的几个重要参数

9.2.1　化学位移

按照式（2.5-138），在一固定外加磁场 B_0 中，有机物的^{1}H 核磁共振谱应该只有一个峰，即在 $\nu = \gamma B_0/2\pi$ 处。可是实际上它可能会有好几个峰。例如乙醇在低分辨核磁共振实验中的质子核磁共振谱中有三个峰，见图 2.5-59。由于氢原子核外存在电子云。它们对磁场的磁力线有排斥作用，因此对原于核来讲，周围的电子起了屏蔽（shielding）效应。核周围的电子云密度越大，屏蔽效应就越大，要相应增加磁场强度才能使之发生共振。核周围的电子云密度是受所连基团的影响，故不同化学环境的核，它们所受的屏蔽作用各不相同，它们的核磁共振信号亦就出现在不同的地方。这种由于化学环境不同而导致的位移称为化学位移（chemical shift）。我们可以根据吸收峰的多少知道化合物中有多少种不同化学环境的质子；根据峰的位置推测出它们是哪一类质子。从乙醇的结构来看，CH_3CH_2OH，它有三种不同的 H，它的^{1}H NMR 应该有三个信号，即三个峰，见图 2.5-59，它们分别代表 CH_3、CH_2 和 OH。

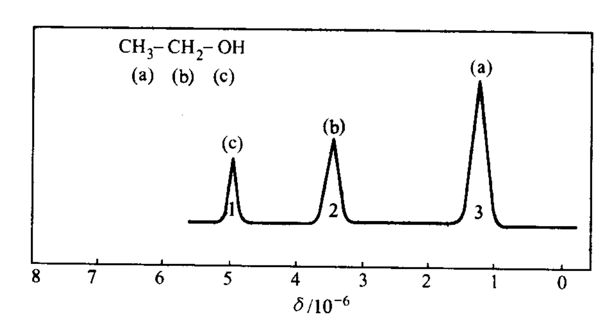


图 2.5-59　乙醇的^{1}H 核磁共振谱

所以，需把式（2.5-138）改写为

$$\nu = \gamma(1 - \sigma)B_0/2\pi \qquad (2.5\text{-}139)$$

式中，σ 为屏蔽系数或屏蔽常数。

σ 与不同核所处的化学环境有关，它可用下式表示

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_p + \sigma_a + \sigma_s \quad (2.5\text{-}140)$$

式中，σ_d 为反映抗磁屏蔽的大小；σ_p 为反映顺磁屏蔽的大小；σ_a 为表示相邻基团磁各向异性的影响；σ_s 为表示溶剂、介质的影响。

由于这种屏蔽作用所造成的核感应磁场强度的变化量很小，难以精确地测出其绝对值，因而需要用一个参考标准来对比，常用的标准物质是四甲基硅烷，$(CH_3)_4Si$（tetramethyl silane，简写 TMS）它只有一个峰，而且屏蔽作用很强，一般质子的吸收峰都出现在它的左边——低场方向。其他峰与四甲基硅烷峰之间的距离就是它们的化学位移值。用“δ”来表示。它的定义是

$$\delta = \frac{v_{样品} - v_{标准}}{v_0} \times 10^6 \quad (2.5\text{-}141)$$

δ 是一个量纲为 1 的量，在核磁共振中常用 ppm 表示。将式（2.5-139）代入上式整理后得

$$\delta = \frac{[(1-\sigma_{样品})-(1-\sigma_{标准})]}{(1-\sigma_{标准})} \times 10^6 \approx (\sigma_{标准} - \sigma_{样品}) \times 10^6 \quad (2.5\text{-}142)$$

由于 σ 值很小，式（2.5-142）中的分母 $(1-\sigma_{标准}) \approx 1$。由该式可知，化学位移确实反映了质子所处位置的屏蔽常数的差别。上面化学位移定义适合固定外磁场，改变电磁场辐射频率的扫频式仪器。对固定电磁场辐射频率改变外磁场强度的扫场式．则定义为

$$\delta = \frac{B_{样品} - B_{标准}}{B_{标准}} \times 10^6 \quad (2.5\text{-}143)$$

这里 $B_{标准}$ 和 $B_{样品}$ 分别是使标样质子和样品质子产生共振吸收所得的外磁场强度。同样可证明式（2.5-143）的 δ 也等于 $(\sigma_{标准} - \sigma_{样品}) \times 10^6$。

1976年国际纯粹与应用化学学会（IUPAC）规定，以 TMS 的峰为零点（原点），在 TMS 左边的 δ 值为正值，右边的 δ 为负值。在我们观察某峰位置发生变化时，当该峰左移，则该峰产生了低场位移（δ 值变大），右移时，则该峰产生了高场位移（δ 值变小）。

不同的核有不同的化学位移范围和化学位移参数样品。表 2.5-29 介绍几种常见核的化学位移范围及参考样品。

表 2.5-29　几种常见核的化学位移范围的参考样品

核	化学位移范围 (1×10^{-6})	参考样品	参考样品的化学位移值 (1×10^{-6})
^1H	20 ~ 0	TMS	0
^{13}C	250 ~ 0	TMS	0
^{15}N	1 000 ~ 0	NH_4NO_3 ①	0
^{27}Al	200 ~ −200	$Al(H_2O)_6^{3+}$	0
^{29}Si	100 ~ −350	TMS	0
^{31}P	250 ~ −400	85% H_3PO_4	0

① 指化合物 NH_4NO_3 的 NH_4^+ 中的 N。

9.2.2 自旋－自旋耦合作用

在高分辨核磁共振实验中，乙醇的谱图上有三组峰（见图 2.5-60）。从低场到高场分别为单峰、四重峰和三重峰，使原来的单峰分裂成多重峰。那么核磁共振信号为什么会分裂呢？我们知道核的自旋方式有两种：与外加磁场同向（↑）或反向（↓），若旁边另有一个氢核，则它会使邻近的核感受到磁场强度的加强或减弱，这样就使邻近质子中的半数分子的共振吸收向低场移动，半数分子共振吸收向高场移动。原来的信号裂分为强度相等的两个峰，即一组双重峰，见图 2.5-61。

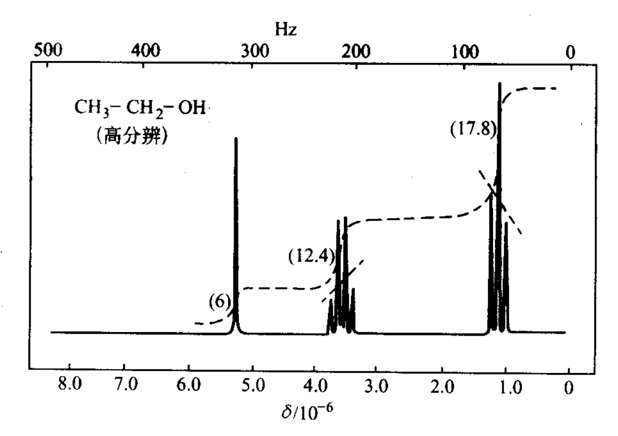


图 2.5-60　乙醇的高分辨核磁共振谱图

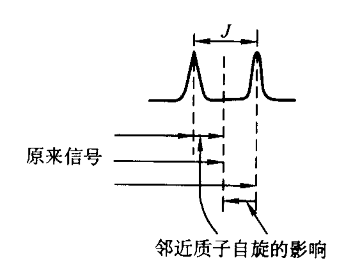


图 2.5-61　乙醇的高分辨 ^1H 核磁共振谱

若旁边是两氢核，则使原来的信号裂分为三重峰，如旁边是三个氢核，则裂分为四重峰。峰线的裂分符合 $n+1$ 规律，n 表示产生耦合的氢核数目，峰的强度的相对比例可用 $(a+b)^n$ 展开式各项系数值来描述。

n	二项式展开系数	峰形
0	1	单峰
1	1 1	双峰
2	1 2 1	三重峰
3	1 3 3 1	四重峰
4	1 4 6 4 1	五重峰

这种核与核之间的相互影响称为自旋-自旋耦合（spin－spin coupling），由于耦合作用使核磁共振谱线发生分裂，分裂产生的裂距大小反映了相互耦合作用的强弱。裂距称为耦合常数（coupling constant，J），单位为 Hz，一般用 $^nJ_{A-B}$ 来表示，其中 A，B 为彼此耦合的核，n 为 A，B 核之间相隔化学键的数目。如 $^3J_{H-H} = 8.0$ Hz，则表示两个相隔三根化学键质子间的耦合常数为 8.0 Hz。耦合常数只与化学键性质有关而与外加磁场的大小无关。它是 NMR 谱图分析的参数之一。

常见的同核耦合常数在烷烃中 $^3J_{H-H}$ 一般在 6 ~ 8 Hz；在烯烃中，$^3J_{H-H}$ 顺式在 6 ~ 19 Hz，反式在 12 ~ 27 Hz 之间，一般反式的耦合常数大于顺式耦合常数，正是利用这一特性，我们可以判断化合物的顺反式结构。例如 RO—CH ═ CH_2，$^3J_{cis} = 6.7$ Hz，$^3J_{trans} = 14.2$ Hz；CH_3—CH ═ CH_2，$^3J_{cis} = 10.0$ Hz，$^3J_{trans} = 16.8$ Hz；苯环上 $J_{邻}$ 在 7 ~ 9 Hz，$J_{间}$ 在 1 ~ 3 Hz，而 $J_{对}$ 在 0 ~ 0.6 Hz。

异核耦合常数，常见的是 $^1J_{H-C}$，它的值在 125 ~ 270 Hz，如 CH_4：$^1J_{H-C} = 125$ Hz，CH_2 ═ CH_2：$^1J_{H-C} = 157$ Hz，

CH══CH：$J^{1}_{H-C}=249$ Hz。

9.2.3　峰的积分值

峰的积分值就是峰面积或称为峰强度或积分强度，用 A 或 I 来表示，该值反映核的多少，它是定量的基础，但它仅限于不去耦谱，这十分重要。因在去耦的过程中，有 NOE（Nuclear Overhauser Effect）效应，导致峰强度增强，此时积分值不能真实地反映核的多少，此时积分值就无定量意义。在 ^{1}HNMR 中一般都不去耦，因此在 ^{1}HNMR 中用得最多，而 ^{13}CNMR 一般总是去耦谱，因此用得较少。例如在 ⌬CH$_2$CH$_3$ 的 ^{1}HNMR 图谱中（见图 2.5-62），各组峰的积分面积分别为 15，6，9，总面积是 30。乙苯的化学式为 C_8H_{10}，共有 10 个 H。总积分面积/氢的个数，得到每个氢的积分面积，然后每组峰的积分面积除以每个氢的积分面积，就得到了每组峰的氢的个数。通过计算，它们对应的质子数分别为 5，2，3。

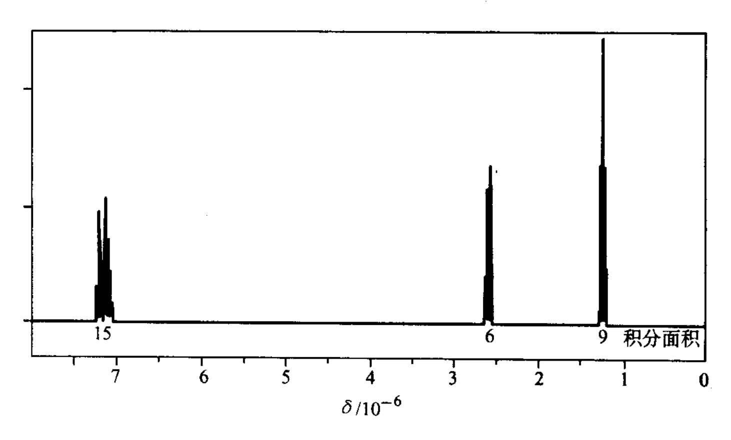


图 2.5-62　⌬CH$_2$CH$_3$ ^{1}HNMR 图谱

在作积分时，需要对基线进行仔细地校正，使之成一水平直线，积分范围从峰的一侧根部到另一侧根部，一般积分精度应达到 2% 以上。

9.2.4　弛豫

进动核吸收外界能量，由低能态跃迁到高能态后，玻耳兹曼分布被破坏，此时激发到高能态的核必须通过适当的途径，将其获得的能量释放到周围的环境中去，从而再次达到玻耳兹曼分布（即达到平衡，处于稳定状态）。这种从不平衡恢复到平衡的过程就是核的弛豫（relazation）过程。弛豫可分为二种。自旋－晶格弛豫（T_1）或称纵向弛豫和自旋－自旋弛豫（T_2）或称横向弛豫。自旋晶格弛豫是自旋核与周围分子交换能量的过程，以指数形式完成玻耳兹曼平衡。它是每种核特有的弛豫常数。它表明能量交换的效率，T_1 短则弛豫效率高。自旋－自旋弛豫是体系中核与核之间进行能量交换，是自旋状态的交换过程（自旋相干）。它亦以指数形式衰减，直至零。化学位移和偶合常数是表示分子的静态结构行为，而弛豫时间则反映分子的动力学性质。

由于相邻核磁能级间的能量差很小。因此按玻耳兹曼分布规律核磁子在相邻能级分布数的差也很小。例如在 300 K，$B=1$ T 的磁场内二百万个氢核中低能级的分布数仅比高能级多 7 个，而核磁共振跃迁概率正比于分布数，即吸收和发射的概率比 $W_{吸}/W_{发}=1.000\,007/1$，虽然仍能产生净吸收现象，但若高能级的核没有其他途径回到低能级，则很快就会饱和，不再有净吸收，从而得不到吸收谱。因此，合适的弛豫过程对得到理想的 NMR 谱很重要。由于弛豫时间决定了质子在高能级的平均寿命 T（$\frac{1}{T}=\frac{1}{T_1}+\frac{1}{T_2}$），从而影响谱线的宽度，根据不确定关系，$\Delta E\Delta t\approx h$，又 $\Delta E=h\Delta\nu$，得 $\Delta\nu\approx\frac{1}{\Delta t}=\frac{1}{T}$。因此，弛豫时间短有利共振吸收，但会增加谱线宽度。^{1}H 的弛豫时间较短，T_1 大多数在 1 s 左右。^{13}C 的弛豫时间较长，T_1 最长的可达百秒数量级。

9.3　核磁共振谱仪简介

9.3.1　连续波核磁共振谱仪（CW－NMR）

核磁共振谱仪是检测磁性核核磁共振现象的仪器。图 2.5-63 是核磁共振谱仪的示意图。一台高分辨连续波核磁共振仪应由下列几个主要部件组成：①能产生强而稳定磁场的磁体；②射频和音频发射单元；③探头，放置样品管，磁场和频率源通过探头作用于样品；④频率和磁场扫描单元；⑤信号放大和显示单元。

（1）磁体

磁铁是核磁共振谱仪的最基本的组成部分。它可由永久磁铁、电磁铁和超导磁体三种方法提供强而稳定、均匀的磁场。

1）永久磁铁　操作简便，磁场长时间稳定和节约能源。但由于磁铁极隙较小，限制了探头的尺寸和样品管的直径，难于实现 ^{13}C 测定。而且由于磁场固定不变，不能改变磁场进行多核及某些弛豫的研究。

2）电磁铁　它可使磁场在一定范围内连续变化，适宜于进行多核及弛豫研究。由于磁铁极隙较大，磁场容易均匀且均场范围较大。旋转边带亦较小。但电磁铁需一套制冷设备冷却磁铁。且磁场强度不可能做的很高。因此用电磁铁做磁体的谱仪，最多只能达到 100 MHz。

3）超导磁体　超导磁体可使磁场强度达到 100 kGs 以上。制得的谱仪可以 200 MHz，400 MHz，600 MHz。目前已制得 900 MHz 的商品谱仪。超导磁体的特点是磁场强度高，稳定，不耗电，缺点是制造技术要求高，消耗液氮和液氦。因此维持费用较高。超导磁体是用铌－钛超导材料绕成螺旋管线圈，置于液氦杜瓦瓶中，然后在线圈上逐步加上电流（俗称升场），待达到要求后，即撤去电源。由于超导材料在液氦温度下电阻等于零，所以电流始终保持原来的大小，形成稳定的永久磁场。为减少液氦的蒸发，所以使用双层杜瓦，在外层放液氮以利于保持低温。



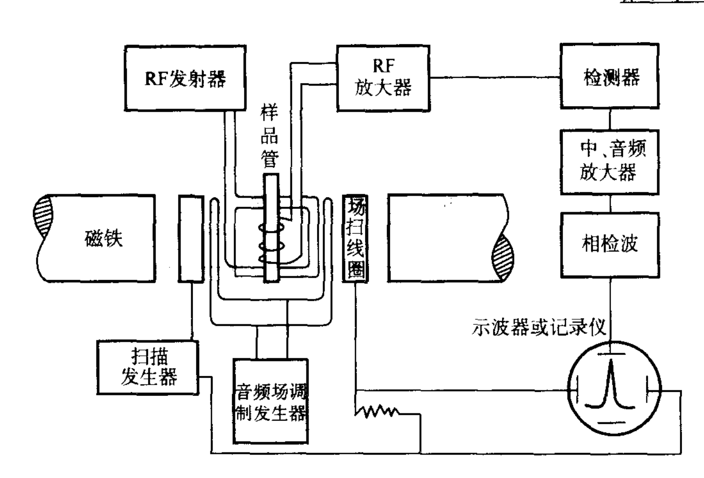


图 2.5-63 连续波三交叉线圈核磁共振波谱仪方块图

(2) 探头

探头置于磁极间隙内，它是仪器的心脏部分。除样品管外，还有发射、调制、接收等线圈，预放大器和变温元件。

(3) 谱仪部分

1) 射频源和音频调制　高度稳定的射频频率和功率也是组成高分辨谱仪必不可少的条件。仪器多用稳定的石英晶振产生一基频，倍频调谐获得所需的射频频率 ν_r，经放大后用高频电缆输至探头发射线圈。为了提高基线稳定性和磁场锁定能力，磁场必须用音频（5～40 kHz）调制，在音频磁场的调制下，产生调制边带。当频率满足共振条件时，将产生共振信号。一般多用上边带作为观察频率，除观察通道外，锁定通道和去耦通道也必须用音频信号调制。

2) 扫描单元　核磁共振图谱可通过扫频或扫场来获得，多数实验是用扫场来实现的。它是使锯齿波电流通过与磁场平行的扫描线圈来实现的。根据实验要求扫描可在几百 ppm 到几十赫兹范围内变化，扫描速度也可任意选择。

3) 接收单元　从探头预放大器得到载有核磁共振信号的射频输出，经高频电缆到射频放大器放大，再经中频检波放大，音频相检波放大，相位调节。得到所需的纯吸收或色散型信号，它可直接进入示波器显示或输入记录仪记录。

4) 信号累加　利用信号累加技术可提高灵敏度。通过 N 次扫描，可使信号增加 N 倍。而噪声是随机变化的，N 次累加后所得的噪声将是单次扫描的$\sqrt{N}$倍，总的效应将使信噪比增加$\sqrt{N}$倍。

9.3.2 脉冲傅里叶变化核磁共振谱仪（PFT－NMR）

CW－NMR 仪的不足之处是它在某一时刻只能记录波谱中很窄部分信号，它是单频发射和接受，要逐个记录信号才能组成一张完整谱图。为了提高单位时间信息量，可用多道发射机同时发射多种频率，使不同化学环境的核同时激发，相应地用多道接收机同时获得所有核的共振信息。这样就可大大提高灵敏度和分析速度。PFT－NMR 仪以等距方脉冲调制的射频信号作为多道发射机（强而短的射频脉冲），以快速傅里叶变换作为多道接收机，实现这一设想。它能从核的自由感应衰减（FID）（属于时间域）信号中变换出谱线在频率域中的位置及其强度，这就是脉冲傅里叶谱仪基本原理（见图 2.5-64）。

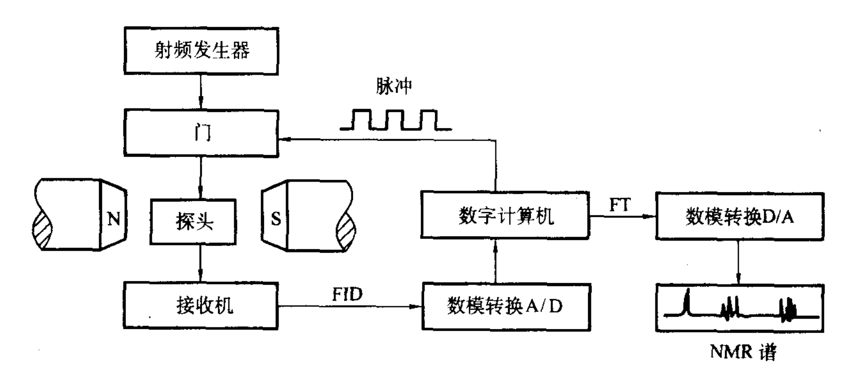


图 2.5-64 脉冲傅里叶变换 NMR 谱仪示意图

PFT－NMR 谱仪的优点如下。

1) 大幅度提高了仪器的灵敏度，一般 PFT－NMR 的灵敏度要比 CW－NMR 的灵敏度提高两个数量级以上。因此可以对丰度低、旋磁比亦比较小的核进行核磁共振测定。

2) 测定速度快，脉冲作用时间为微秒数量级。若脉冲需重复使用，时间间隔一般只需几秒，可以较快地自动测量高分辨谱及与谱线相对应的各核的弛豫时间，可以研究核的动态过程，瞬变过程，反应动力学等。

3) 使用方便，用途广泛。可以做 CW－NMR 不能做的许多实验，如固体高分辨谱，自旋锁定弛豫时间 $T_{1\rho}$ 的测定及各种多维谱等。

9.4 核磁共振方法的分类及简介

9.4.1 核磁共振方法的分类

以做核磁共振时样品的状态分类，可分为液体核磁共振和固体核磁共振两大类。用得最多的是液体核磁共振谱，其中最常见的是 ^{1}HNMR 和 ^{13}CNMR。液体 NMR 和固体 NMR 都可以做一维 NMR 和二维 NMR，甚至于三维、四维 NMR，这需视实验需要而定。

9.4.2 ^{1}HNMR

^{1}H在自然界中的丰度达到99.98%，且 γ 值为26.751 9 $\times 10^{7}$ $T^{-1}\cdot s^{-1}$，在核磁共振中^{1}H是一个最灵敏的核，因而研究得最早、最多，它的数据和参考文献很多。表2.5-30是各类质子的化学位移表，从化学位移值就可以知道何种类型的质子，结合峰形和积分面积，帮助我们确定化合物的结构。

表 2.5-30 各类质子的化学位移表

$CH_3-Si\equiv$
$CH_3-C\equiv$
$\equiv C-CH_2-C\equiv$
CH_2
R–环丙基–H
$H_3C-C(-O-)$
$H_3C>C=C<$
H_3C-Ph
H_3C-CO-
$CH_3-N<$
$\equiv C-CH_2-CO-$
$\equiv C-CH_2-N<$
$-C\equiv CH$
$\equiv C-CH_2-O-$
Ph–sH
R–OH
$Ph-NH_2$
$-CH=CH_2$
$-CH=CH-$
Ph–oH
–COH
–COOH
$-SO_3H$
12 10 8 6 4 2 0

影响化学位移的因素有以下几点。

1）诱导效应。诱导效应对质子的化学位移有很大影响。所接基团电负性越大，化学位移越移向低场。

2）共轭效应。有 $p-\pi$ 共轭和 $\pi-\pi$ 共轭两种。$p-\pi$ 共轭是推电子给邻位，起正屏蔽作用，δ 值减小。$\pi-\pi$ 共轭是从邻位拉电子，去屏蔽作用，δ 值增加。

3）各向异性。双键、三键、苯键产生的磁场具有各向异性，因此使得不同方向上产生正屏蔽作用或去屏蔽作用。

4）范德华效应。当两个原子相互靠近时，由于受到范德华力的作用，电子云相互排斥，导致原子核周围的电子云密度降低，屏蔽减少，谱线向低场移动（δ 值变大）。

5）氢键的影响。由于氢键的形成，削弱了对氢键质子的屏蔽，使共振吸收移向低场。当然氢键包括分子内氢键和分子间氢键。

6）溶剂效应。溶剂效应主要是由于溶剂化各向异性效应和溶剂和溶质间形成氢键等的影响产生的。所以一般应注明使用的溶剂。

图2.5-65为 α-溴乙苯的^{1}H NMR图，从图中我们可以看到三种不同类型的质子，化学位移分别在（7.10～7.25）$\times 10^{-6}$、4.90×10^{-6}附近和 2.10×10^{-6}附近的三组峰。通过积分面积计算，它们分别有5、1和3个质子。δ 在 4.90×10^{-6}处为四重峰，表明与其相邻有三个质子，δ 在 2.10×10^{-6}处有两重峰，表明与其相邻有一个质子，且它们裂距相等，表明它们相互之间耦合。根据化学位移和裂分情况，把三组峰归属如下：在 7.10×10^{-6}附近的一组峰是苯环上的五个质子，δ 在 4.90×10^{-6}附近的是CH，而在 2.10×10^{-6}处的是 CH_3。

9.4.3 ^{13}C NMR

自然界碳元素中丰度最大的同位素^{12}C（98.9%）的核磁矩 $\mu=0$，没有核磁共振现象。而^{13}C有核磁矩，$I=1/2$，但天然丰度仅为1.1%，又因为^{13}C的磁旋比 γ 较质子小得多（$\gamma_H\approx 4\gamma_C$）。因此在核磁共振中的灵敏度很低，仅是^{1}H的1/6 700，这是碳谱的致命弱点，也是碳谱的发展比^{1}H谱迟很多的原因。但随着计算机的问世及谱仪的不断改进，得到碳核磁共振谱也并不是件困难的事情。碳是有机化合物的骨架元素，掌握了碳原子的信息，对确定有机物的结构是十分重要的。而且在有机物中，有些官能团不含氢，如—C＝O，—C＝C＝C—，—N＝C＝O等，因此这些官能团的信息不能从^{1}H谱中得到，而只能从^{13}C谱中得到。因此^{13}C谱结合^{1}H谱就可以进行有机化合物的结构测定。另外^{13}C谱的化学位移范围大，分辨率高，一般^{13}C谱的化学位移的范围 $0\sim 250\times 10^{-6}$，是^{1}H谱的20～30倍。谱线之间分得很开，容

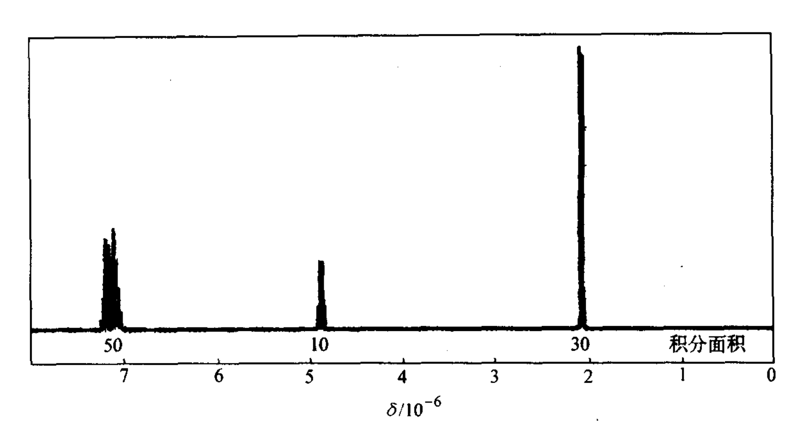


图 2.5-65　α-溴乙苯的^{1}HNMR 图

易识别。而且由于^{13}C的自然丰度仅为 1.1%，因此不必考虑^{13}C与^{13}C之间的耦合，只需考虑同^1H的耦合。

在碳谱中^1H和^{13}C的耦合作用中$^1J_{1H-13C}$是最重要的作用。它的耦合常数 J 一般在 100~300 Hz 范围。决定 J 值大小最重要的因素是 C—H 键中 s 电子的多少，一般 s 电子占的百分数大，J 值就大。例如：

CH_4　（sp^3 杂化　$s=25\%$）　$^1J=125$ Hz

$CH_2=CH_2$　（sp^2 杂化　$s=33\%$）　$^1J=157$ Hz

C_6H_6　（sp^2 杂化　$s=33\%$）　$^1J=159$ Hz

$HC\equiv CH$　（sp 杂化　$s=50\%$）　$^1J=249$ Hz

s 电子的百分数和 J 值有下面的近似计算式$^1J=5\times(s\%)\times100$ Hz。除了 s 电子成分外，取代基电负性对^1J也有影响，随取代基电负性的增加，^1J值亦随之增加。以甲烷为例，甲烷的$^1J_{C-H}$值为 125 Hz，但 CH_3Cl 的值是 150 Hz，而 CH_2Cl_2 的$^1J_{C-H}$值则达 178 Hz。$^2J_{1H-13C}$的范围在 −5~60 Hz，而$^3J_{1H-13C}$则在十几赫兹，它们和取代基及空间位置有关。

在^{13}C NMR 谱中，化学位移仍以 TMS 为参考标准，$\delta_C=0$。另外在某些工作中也有以各种溶剂的溶剂峰作为参数标准。常见氘代溶剂的化学位移和峰的多重性见表 2.5-31。

表 2.5-31　实验中液体谱常用的氘代溶剂的化学位移及多重性

名称	分子式	$\delta_{1H}/10^{-6}$	多重性	$\delta_{13C}/10^{-6}$	多重性	水峰位置
氘代丙酮	CD_3COCD_3	2.04	5	206 29.8	13 7	2.84
氘代苯	C_6D_6	7.15	1（宽）	128.0	3	0.40
氘代氯仿	$CDCl_3$	7.24	1	77.0	3	1.56
重水	D_2O	4.60	1	—	—	
氘代二甲亚砜	CD_3SOCD_3	2.49	5	39.5	7	3.33
氘代甲醇	CD_3OH	4.78	1	49.0	7	4.87
氘代二氯甲烷	CD_2Cl_2	5.32	3	53.8	5	
		7.55	1（宽）	135.5	3	
氘代吡啶	C_5D_5N	7.19	1（宽）	123.3	3	
		8.71	1（宽）	149.9	3	

在^{13}C NMR 中，一般都采用完全去耦方法（又称为宽带去耦，质子去耦，BB 去耦）得到的碳谱，每一种化学位移等价的碳原子只有一条谱线。由于有 NOE 作用使得谱线增强。峰高不能定量反映碳原子的数量，谱线只能反映碳原子种类的个数（即有几种不同种类的碳原子）。如要对碳谱进行定量计算，则必须做定量碳谱。一般定量碳谱都采用反门控去耦法。如要确定碳的级数，则可做 DEPT（Distortionless Enhancement by Polarization Transfer，不失真地极化转移增强）或 APT（Attached Proean Test，与碳相连质子的试验谱），这样就可方便地确定碳谱中各峰是 CH，CH_2，CH_3 还是 C。在 DEPT135 中，CH，CH_3 出正峰，CH_2 出负峰，C 不出峰。在 APT 中，C、CH_2 出负峰，CH，CH_3 出正峰。

影响^{13}C化学位移的因素有很多，如碳原子的杂化、取代基的电负性（诱导效应）、共轭效应、空间效应、各向异性效应、介质效应等。碳原子杂化和取代基的电负性是影响^{13}C化学位移的重要因素。

图 2.5-66 是化合物$H_3C-CH=CH-CH_2-C(=O)-CH_3$的$^{13}C$ NMR 谱图。根据化学位移表，我们可以很方便地把各峰归属，δ 在 200×10^{-6}处的是羰基碳 $-C(=O)-$，δ 在 $125\sim130\times10^{-6}$处的是两个烯碳$-C=C-$，δ 在 20×10^{-6}处的是$H_3C-C=C$，δ 在 30×10^{-6}处的是 $-C(=O)-CH_3$，δ 在 50×10^{-6}处的是 $H_2C-C(=O)-$。

^{13}C化学位移，见表 2.5-32。

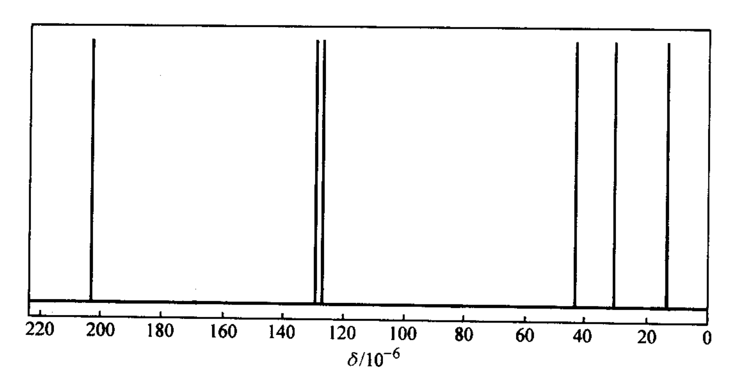


图 2.5-66 化合物 $H_3C-CH=CH-CH_2-C(=O)-CH_3$ 的^{13}CNMR 谱图

表 2.5-32 ^{13}C 化学位移

官能团		$\delta_C/10^{-6}$
>C=O	酮	225~175
	α，β-不饱和酮	210~180
	α-卤代酮	200~160
H>C=O	醛	205~175
	α，β-不饱和醛	195~175
	α-卤代醛	190~170
—COOH	羧酸	185~160
—COCl	酰氯	182~165
—CONHR	酰胺	180~160
$(—CO)_2NR$	酰亚胺	180~165
—COOR	羧酸酯	175~155
$(—CO)_2O$	酸酐	175~150
—$(R_2N)_2CS$	硫脲	185~165
$(R_2N)_2CO$	脲	170~150
H>C=O	肟	165~155
$(RO)_2CO$	碳酸酯	160~150
>C=N—	甲亚胺	165~145
—⊕N≡Cl⊖	异氰化物	150~130
—C≡N	氰化物	130~110
—N=C=S	异硫氰化物	140~120
—S—C≡N	硫氰化物	120~110
—N=C=O	异氰酸盐（酯）	135~115
—O—C≡N	氰酸盐（酯）	120~105
—X—C(=)<	杂芳环，α-C	155~135
>O=O<	杂芳环	140~115
>O=C<X	芳环 C（取代）	145~125
>O=O<	芳环	135~110

续表 2.5-32

官能团		$\delta_C/10^{-6}$
>O=O<	烯烃	150~110
—C≡C—	炔烃	100~70
—⊕N≡Cl⊖	异氰化物	150~130
—C≡N	氰化物	130~110
—N=C=S	异硫氰化物	140~120
—S—C≡N	硫氰化物	120~110
—N=C=O	异氰酸盐（酯）	135~115
—O—C≡N	氰酸盐（酯）	120~105
>C—C<	烷烃	55~5
▷	环丙烷	5~-5
>C—C<	C（季碳）	70~35
>C—O—		85~70
>C—N<		75~65
>C—S—		70~55
>C—X	（卤素）	Cl75~35I
>CH—C<	C（叔碳）	60~35
>CH—O—		75~60
>CH—N<		70~50
>CH—S—		55~40
>CH—X	卤素	Cl65~30I
$—CH_2—C<$	C（仲碳）	45~25
$—CH_2—O—$		70~40



续表 2.5-32

官能团		$\delta_C/10^{-6}$
—CH₂—N<		60～40
—CH₂—S—		45～25
—CH₂—X	卤素	Cl45～－10I
H_3C—C<	C（伯碳）	30～－20
H_3C—O—		60～40
H_3C—N<		45～20
H_3C—S—		30～10
H_3C—X		Cl35～－35I

9.4.4　二维核磁共振（2D-NMR）

二维核磁共振谱可以看作是一维 NMR 的自然推广。它是由两个独立的时间变量，经两次傅里叶变换后得到两个独立的频率变量的谱图。在核磁中的二维必须是两个频率变量才能被称为二维 NMR，而像变化一些实验条件，如浓度、温度、pH 值等，人们仍能得到一系列谱线，虽然变化的参数可以说是“第二个变量”，但这样的谱线簇仍是一维簇。

在 2D-NMR 实验中，需两个独立的时间变量，在时间轴上，按它们各自的物理意义可分割成四个区间，即：

预备期──→发展期──→混合期──→检测期

预备期：预备期通常是一个较长的时期，一般由较长的延迟时间和激发脉冲组成，较长的延迟时间是为了使体系回复到平衡状态，然后再给以激发脉冲，以产生所需要的单量子相干或多量子相干。

发展期（t_1）：发展期紧接在预备期后，由于激发后，体系处于一个非平衡状态，随着 t_1 的变化，磁化强度运动处于不断变化中，即 t_1 控制磁化强度运动，并根据各种不同的化学环境的不同进动频率对它们的横向磁化矢量作出标识，以便在检测期检测信号，采样累加。

混合期（t_m）：由一组固定长度的脉冲和延迟组成，建立信号检测的条件。混合期也有可能不存在，它不是必不可少的。

检测期（t_2）：在此期间内用通常方式检测 FID 信号，它的初始相及幅度受到 t_1 函数的调制。

用固定时间增量 Δt_1 依次递增 t_1 进行一系列实验，反复累加，因 t_2 时间检测的信号 $S(t_2)$ 的振幅或相位受到 t_1 的调制，则接收机接收的信号不仅与 t_2 有关，还与 t_1 有关。每改变一个 t_1，记录 $S(t_2)$，由此得到分别以时间变量 t_1，t_2 为行，列排列的数据阵，即在检测期内获得一组 FID 信号，组成二维时间域信号 $S(t_1, t_2)$。因 t_1，t_2 是两个独立的时间变量，可以分别对它进行傅里叶变换，一次对 t_2，一次对 t_1，两次傅里叶变换的结果，得到两个频率变量的函数 $S(\omega_1, \omega_2)$，如图 2.5-67 所示。

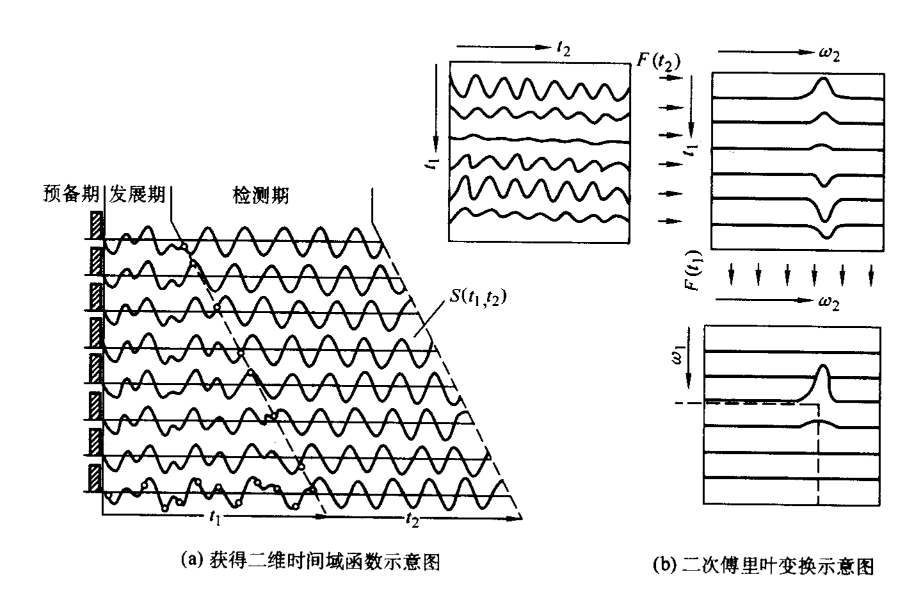
二维核磁共振谱可分为下面三大类：

1）二维分解谱，或称 J 谱，δ-J 谱，它把化学位移和自旋耦合作用分辨开来，J 谱包括异核 J 谱及同核 J 谱。

2）二维相关谱，或称化学位移相关谱，δ-δ 谱。它表明共振信号的相关性。它亦可分为同核化学位移相关谱（COSY、相敏 COSY、COSYLR、NOESY、COCONOSY、ROESY、RCOSY、TOCSY、HOHAHA 等）和异核化学位移相关谱（C-H COSY、COLOC，HOESY等）。

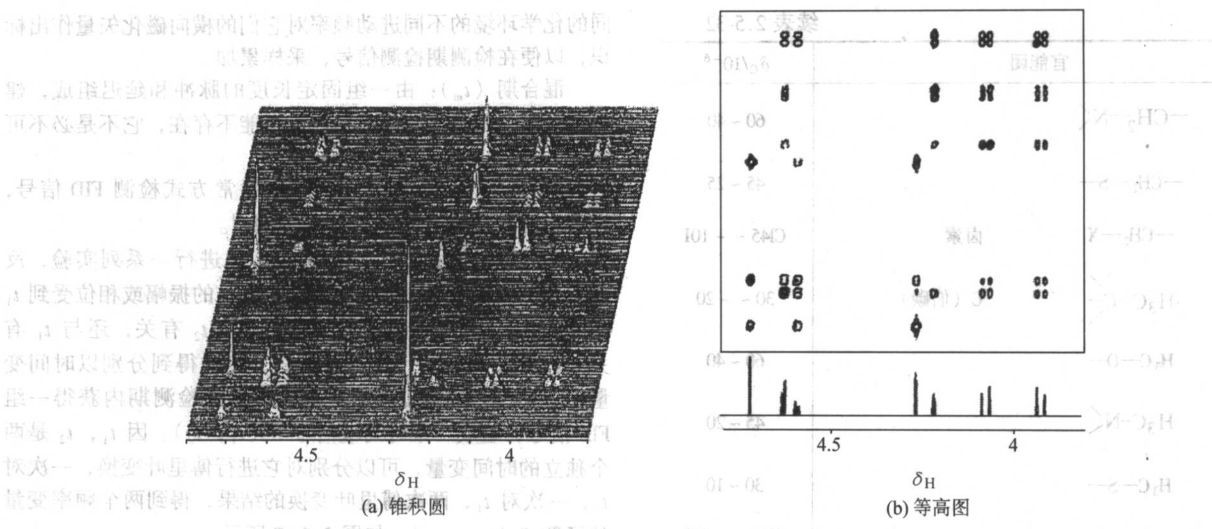
3）多量子谱（HSQC，HMQC，HMBC，DOQ-COSY 等）

二维谱一般可用堆积图和等高图来表示。堆积图的优点是直观，有立体感，但缺点是难找出吸收峰的频率、大峰后面可能隐藏的较小峰，而且作图耗时较多，见图 2.5-68a。等高图类似于等高线地图，最中心的圆圈表示峰的位置，圆圈的数目表示峰的强度。这种图的优点是易于找出峰的频率，作图快，研究 δ-δ，δ-J 之间的关系比较方便，但等高图可能把低强度的峰漏掉。一般位移相关谱全部采用等高线图，见图 2.5-68b，从图中我们可以清晰地看到相关峰之间的耦合关系。



(a) 获得二维时间域函数示意图　　(b) 二次傅里叶变换示意图

图 2.5-67　核磁共振二维谱例



(a) 锥积图 (b) 等高图

图 2.5-68 糖的一种衍生物的二维核磁共振谱图（溶剂 $CDCl_3$）

9.4.5 固体高分辨 NMR

固体样品的核磁共振谱线线宽要比液体样品宽得多。这是由于固体中的核受到各种"静"的各向异性作用，而在液体中，则由于分子的快速运动把这些各向异性作用平均掉了。在固体中受到的相互作用，Hamilton 公式可用下式表示

$$\chi = \chi_z + \chi_{rf} + \chi_{cs} + \chi_d + \chi_q + \chi_j \quad (2.5\text{-}144)$$

式中，χ_z 为核与外加恒定磁场的相互作用；χ_{rf} 为核与外加射频场的相互作用；χ_{cs} 为各向异性；χ_d 为核自旋直接终极相互作用；χ_q 为核电四极矩相互作用；χ_j 为间接自旋耦合。

式中前两项是描述进行核磁共振实验时所加实验条件的作用。后四项为内部相互作用，与物质的结构及变化有关。各个项的大小及与磁场的关系如表 2.5-33 所示。

表 2.5-33 各种相互作用项的大小及与磁场的关系

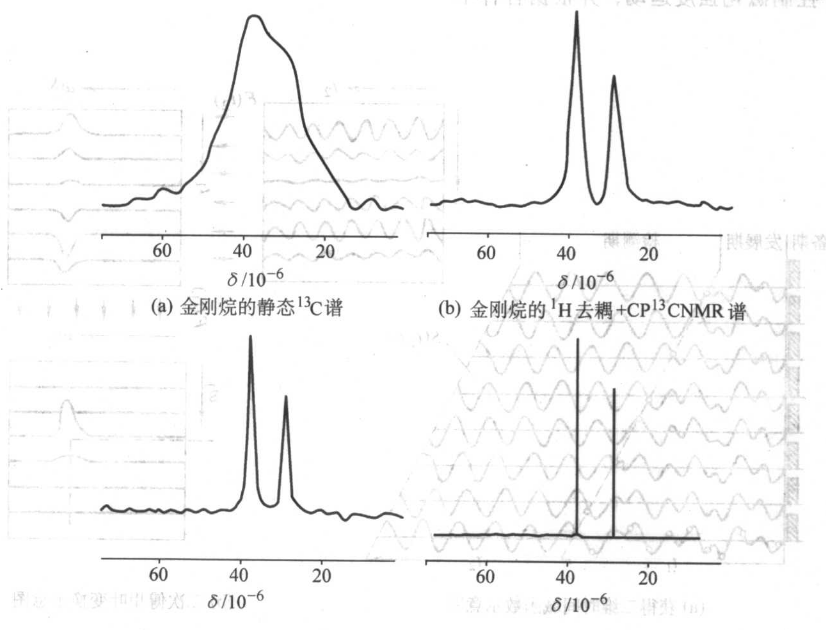
哈密顿量	大小（单位 Hz）	与磁场的关系
塞曼项 χ_z	$10^6 \sim 10^9$	$\propto B_0$
射频项 χ_{rf}	$10^4 \sim 10^6$	$\propto B_1$
偶极项 χ_d	$0 \sim 10^4$	无关

续表 2.5-33

哈密顿量	大小（单位 Hz）	与磁场的关系
屏蔽项 χ_{cs}	$0 \sim 10^3$	$\propto B_0$
四极项 χ_q	$10^5 \sim 10^7$	一阶四极相互作用与场地无关，二阶四极相互作用$\propto 1/B_0$
标量耦合 χ_j	$10^1 \sim 10^2$	无关

为了得到固体样品的高分辨 NMR 谱，就必须有许多特殊的实验技术。一般说来要得到固体高分辨 NMR 谱，首先必须用魔角旋转（Magic Angle Spinning，MAS）去掉化学位移各向异性引起的增宽（魔角是 54.7°），目前转速可高达 35 kHz。对于稀核必须使用交叉极化（Cross Polarization，CP）技术来提高稀核的灵敏度。另外还可使用高功率去耦技术（去耦功率可高达 1 000 W），去掉异核的偶极相互作用。实际上 CP 技术与异核高功率去耦技术可以同时完成。因此，目前获得固体高分辨谱的方法是 CP MAS 方法。

图 2.5-69 是金刚烷样品用不同的方法得到的固体 NMR 谱，可以很直观地知道几种方法对谱线的窄化作用。



(a) 金刚烷的静态 ^{13}C 谱 (b) 金刚烷的 ^1H 去耦 +CP ^{13}CNMR 谱

(c) 金刚烷的 ^{13}CMAS NMR 谱 (d) 金刚烷的 ^1H 去耦 +CP+MAS ^{13}CNMR 谱

图 2.5-69 用各种技术获得的金刚烷 ^{13}C 谱

9.5　核磁共振应用

核磁共振的应用十分广泛，而且越来越深入。在化学、化工、物理、生物、医药、材料工业等各方面都有独特的用途，但在化学方面则用的最早、且最多，如有机、无机、物化、分析化学、生物化学、高分子化学、材料化学等各方面都有独到的应用。如在有机化学中，有机化合物的结构鉴定，区分构象、构型的差异，如顺反异构、几何异构、差向异构等。许多不稳定的反应中间体、游离基、有机正负离子等，一般很难直接测定，可以用核磁共振来证实它们的存在。在某些特定的条件下，如在超强酸 $SbCl_5$-SO_2ClF 溶液中，在低温下，可以用核磁共振研究正碳离子、游离基及一些其他有机正负离子，得到很多很有价值的结构和动态信息。在高分子化学中，核磁共振可以简便地计算聚合物中各种单体含量的组成、链长、分支多少；了解共聚物的序列分布，均聚物的空间立构：全同、间同和混乱分布，并进一步地了解聚合过程的机理。在石油化工方面，可以用 NMR 分析石油及它的各种馏分，得到各种不同类型的氢和碳的定量分布，如饱和氢、芳氢、烯氢，饱和碳、芳碳等，再求出各种平均分子参数，如平均环烷环数、平均芳环数、平均芳烃取代基数等，这样对估计裂解产品含乙烯、丙烯的产量及其他预测，提供了有用的参数。核磁共振在生命科学也发挥着越来越大的作用，如生命物质中 ATP 等含磷化合物可以用 ^{31}P NMR 进行研究，生命基础物质——蛋白质化学，可用 ^{1}H、^{13}C、^{15}N NMR 来进行研究，随着高场仪器的发展和三维、四维异核核磁共振波谱技术的发展，使得用核磁共振方法测定蛋白质结构的分子量有可能由 25 kDa 提高到 40 kDa。核磁共振在生命科学中主要应用包括：测定生物大分子的空间结构以及研究大分子与配基的相互作用；测定生物大分子的动力学性质；跟踪蛋白质的折叠过程，捕获折叠过程中瞬态的中间物；测定可滴定基团的 pH 值；跟踪细胞的代谢过程；医学成像和脑功能成像等。在材料科学研究中，NMR 亦是从结构的角度上来考虑进行，如研究反应机理，分子间的相互作用等与结构有关的内容，例如对催化剂材料，可以用 NMR 研究催化剂的酸性质、催化机理、积炭原因、孔道堵塞情况等。在金属材料上的应用很少，但并非没有。如在 $Y_1Ba_2Cu_3O_{7\text{-}8}$ 超导材料的研究中，亦可用 ^{63}Cu NMR 来研究 Cu 在超导材料中的化学环境，计算 ^{63}Cu 的四极耦合常数 C 和不对称性系数 η 等。

核磁共振的应用现举例如下。

例 1　化合物 $C_{11}H_{14}O_3$ 的 ^{1}HNMR 如图 2.5-70，判断其结构式。

1）计算不饱和度：$f=5$；

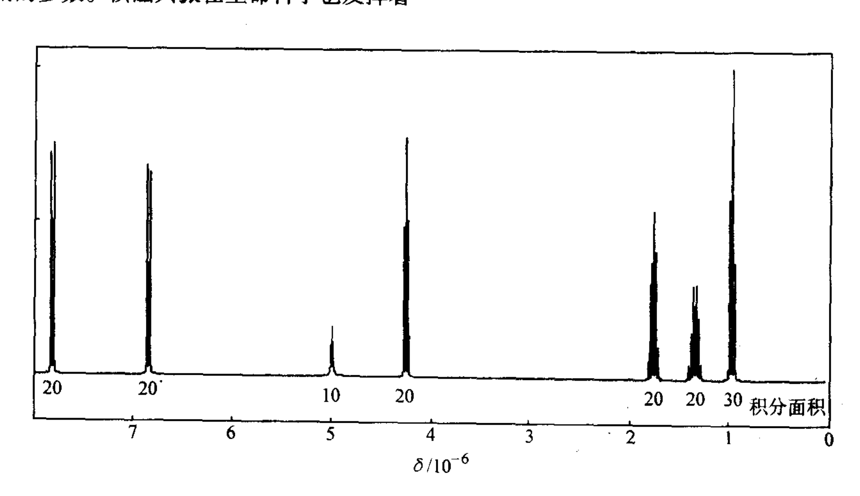


图 2.5-70　化合物 $C_{11}H_{14}O_3$ 的 ^{1}HNMR

2）计算各组峰的质子个数，从高场到低场，质子的个数依次是 3，2，2，2，1（峰较宽），2，2；

3）考虑各组峰的化学位移值和耦合，0.95×10^{-6} ~ 4.33×10^{-6} 之间的四个峰有耦合，且有一个强的吸电子基团，使得一个 CH_2 处于低场，在 6.9 ~ 8.0 处两组峰有耦合，从化学位移和峰形判断，应为对位取代苯的信号；

4）根据以上判断，该化合物有以下几个片段—O—$CH_2CH_2CH_3$，—⟨苯环⟩—，一个较宽的峰应为 OH，，这三个片段为 $C_{10}H_{14}O$，与化学式比还差一个 C，二个 O，不饱和度还少一个，估计应为 $-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$。

5）根据以上片段可组成以下几个可能的结构式：

(1) HO—⟨苯环⟩—C(=O)—O—$CH_2CH_2CH_2CH_3$

(2) HO—C(=O)—⟨苯环⟩—O$CH_2CH_2CH_2CH_3$

(3) HO—⟨苯环⟩—O—C(=O)—$CH_2CH_2CH_2CH_3$

6）对照 ^{1}HNMR 进行 NMR 分析，若为结构式（3），则 $CH_2CH_2CH_2CH_3$ 中连 $HC(=O)$—CH_2 要高场，不可能在 4.39，可排除。若为结构（2），则 —C(=O)—OH 的 H 应在低场，不会在 6.9 以下，亦可排除。结构（1）皆可以很好地得到合理的解释，所以该化合物的结构式如（1）所示。

例 2　复方阿斯匹林（APC）各组分分析。

复方阿斯匹林有阿斯匹林（aspirin）、菲那西汀（phenacetin）和咖啡因（caffeins）三种组分。在 ^{1}HNMR 中找出这三种组分的特征峰，即可求出它们的分子比，若用外标法，

则可求得它们的绝对量。称取样品60 mg溶于0.5 mL$CDCl_3$于一样品管中，再称取50 mg纯咖啡因作标样，溶于0.5 mL$CDCl_3$于另一样品管中，在相同条件下，测得样品和标样（咖啡因）的H谱，结果用表2.5-34表示。

表2.5-34 复方阿斯匹林各组分及咖啡因标样H谱的结果

各段	阿斯匹林	菲那西汀	咖啡因	标样（咖啡因）
结构式	COOH，O—C(=O)—CH_3	$NHCOCH_3$，O—CH_2CH_3	H_3C—N_1，CH_3—N_7，O，O，N_3—CH_3，N	H_3C—N_1，CH_3—N_7，O，O，N_3—CH_3，N
特征峰及化学位移值	—O—C(=O)—CH_3 2.3 ppm	OCH_2CH_3 4.0 ppm	N_1 或 N_3 上的 CH_3 为 3.4 ppm 和 3.6 ppm	
积分面积	A_s	A_p	A_c	A_R
各分子比	$A_s/3$	$A_p/2$	$A_c/3$	

三者绝对量 咖啡因：$W_c = \dfrac{A_c}{A_R} \times W_R$

$$\text{阿斯匹林：}W_s = \frac{A_s}{A_R} \times \frac{\frac{M_s}{3}}{\frac{M_c}{3}} \times W_R = \frac{A_s}{A_R} \times \frac{M_s}{M_c} W_R$$

$$\text{菲那西汀：}W_p = \frac{(A_p - A_c)}{A_R} \times \frac{\frac{M_p}{2}}{\frac{M_c}{3}} \times W_R = \frac{(A_p - A_c)}{A_R} \times \frac{3M_p}{2M_c} \times W_R$$

例3 测聚乙烯醇的平均链长和平均分子量。

当聚乙烯醇的分子量不是很大时，测定端基OH和链上的$\lbrace CH_2—CH_2—O \rbrace_n$ [1]HNMR的积分面积来计算平均链长和平均分子量。化学位移在4～4.7 ppm处为OH中的质子峰，其积分面积为A（样品不能含水），化学位移在3～3.5 ppm处为链上的CH_2峰，其积分面积为B则平均链长

$$n = \frac{B}{\frac{A}{2}} \div 4 = \frac{B}{2A}$$

平均分子量

$M_{av} = (—CH_2CH_2O—) \times n + 18 = 44n + 18 = (22B/A) + 18$

例4 固体NMR在催化剂酸性质中的应用。

利用探针分子探测催化剂表面的酸中心。用[15]N标记的吡啶分子或氨分子吸附在催化剂上，做[15]N CP MAS NMR谱。根据化学位移值能较好地区分分子筛上的L酸中心和B酸中心。Maciel等首先研究了[15]N-吡啶分子在无定形硅铝上吸附的[15]N CP MAS NMR谱，并进行了如下归属：B酸位上吸附吡啶的[15]N在$\delta = 205$ ppm左右，吸附在L酸位上的分子在$\delta = 260$ ppm处，吸附在弱酸位羟基上形成氢键在$\delta = 290～300$ ppm之间，而液态吡啶在$\delta = 315$ ppm处。

例5 测定共聚物的聚合比，如聚苯乙烯共聚对氯甲基苯乙烯（PS—CO—PCMS）

$$\lbrack CH—CH_2 \rbrack_m \lbrack CH—CH_2 \rbrack_n$$

（第一单元CH上连苯环；第二单元CH上连苯环，苯环对位为CH_2Cl）

在[1]HNMR谱图上，对氯甲基苯乙烯中与氯相连的CH_2峰在4.50 ppm左右分辨得十分清楚，积分面积为A，两共聚物苯环上的质子峰出现在6.5～7.1 ppm处，积分面积为B，则苯乙烯和对氯甲基苯乙烯的摩尔比$m:n = [(B/5) - (2A/5)] : (A/2)$。

某PS-CO-PCMS[1]HNMR谱图如图2.5-71。

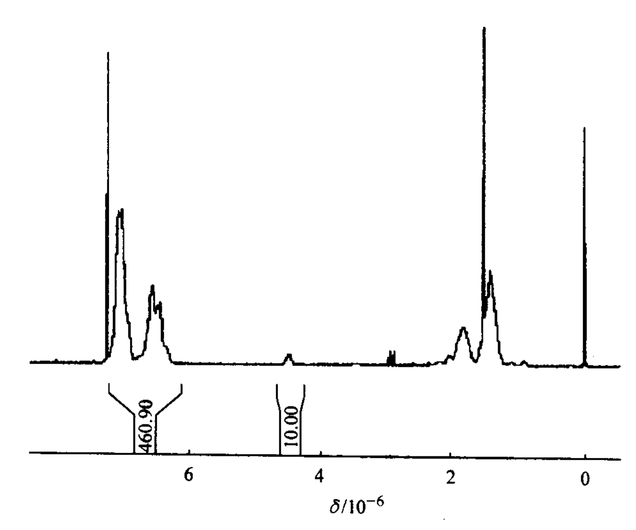


图2.5-71 某PS-CO-PCMS HNMR谱图

从图上可知，A的积分面积为10.00，B的积分面积为460.90。则PS与PCMS的摩尔比是

$$\left(\frac{460.9}{5} - \frac{2 \times 10}{5}\right) : \frac{10}{2} = 88.18:5$$

PS的摩尔百分数是

$$\frac{88.18}{88.18 + 5} = 94.6\%$$

PCMS的摩尔百分数是

$$\frac{5}{88.18 + 5} = 5.4\%$$

例6 根据定量[13]CNMR谱亦可求得两共聚物的组成比例。

某PS和PMMA共聚物的定量和[13]C谱如图2.5-72。



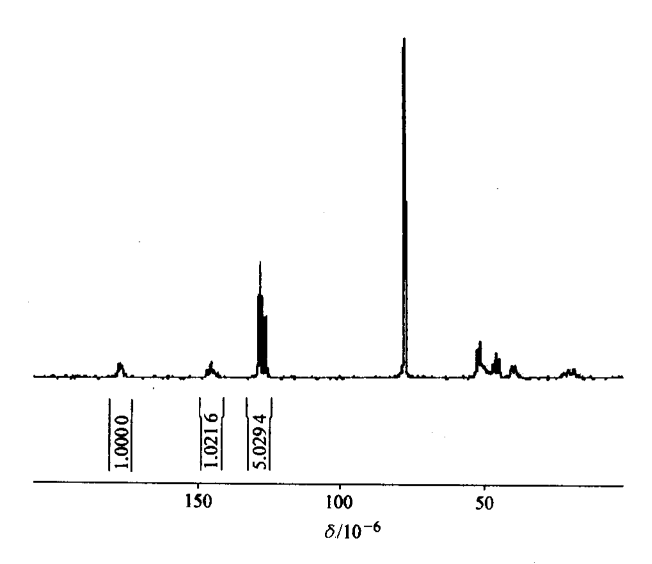


图 2.5-72 某 PS 和 PMMA 共聚物的[13]C 谱

从图上可知，δ 在（176.1～177.4）$\times 10^{-6}$ 处的峰是 PMMA中羰基峰，δ 在 143.0～146.8 ppm 处的峰是 PS 中苯环上的季碳峰，根据它们的积分面积就可以求得它们的组成比例。

δ = 176.1～177.4 ppm　积分面积 1.00

δ = 143.0～146.8 ppm　积分面积 1.02

PMMA 和 PS 的摩尔百分比　1.00:1.02

PMMA 的摩尔百分数　$\frac{1}{1+1.02}=49.50\%$

PMMA 的重量百分数　$\frac{100}{100+104\times1.02}=\frac{100}{206.08}=48.52\%$

PS 的摩尔百分数　$\frac{1.02}{1+1.02}=50.50\%$

PS 的重量百分数　$\frac{104\times1.02}{100+104\times1.02}=51.48\%$

10 质谱法

无机质谱法起源于 1934 年，当时 Dempster 首次研究将火花源作为质谱的离子源。1954 年 Hannay 组装了第一台现代火花源质谱仪，其检测限可达到 0.1 μg，1958 年第一台商品火花源质谱仪面世。

火花源由于需要在真空系统下操作，不稳定及多原子离子谱线干扰严重等问题，造成分析结果精密度及准确度差，耗时长，实用性差。所以在之后的 30 多年中，科学家们一直在寻找其他更有效的离子源。

1975 年美国的 Houk 及其同事开始研究将电感耦合等离子体（ICP）作为质谱的离子源，1980 年其研究成果首次发表。1983 年 PE Sciex 公司生产出了第一台商品电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）仪，之后英国的 VG 公司也生产了 VG PQ 系列 ICP-MS 仪。该分析技术由于具有分析速度快，谱线简单，分析精密度高，动态线性范围宽，检测限低等优点，已成为当今无机元素分析最有力的工具，得到广泛应用。

此外，人们对辉光放电质谱技术（GD-MS）也越来越感兴趣，辉光放电技术的主要优点是它可直接固体进样，省却了样品处理的麻烦。

10.1 质谱仪的组成

质谱仪主要由三部分组成：①离子源，产生离子（在无机质谱中，需产生正电荷离子）；②质量分析器，对所产生的离子按质量或质荷比不同进行分离；③检测器，对已分离的离子进行检测。

10.1.1 离子源

无机质谱主要的离子源有：火花源（SS），电感耦合等离子体（ICP）及辉光放电（GD），其中 ICP 是现在用得最广泛的离子源。有关离子源的内容将在仪器部分介绍。

10.1.2 质量分析器

理想的质量分析器既要能分离质量差别很小的离子，即具有高分辨率，又要能让大量离子通过，获得高灵敏度。常用的质量分析器有：四极杆质量分析器、磁质量分析器、离子阱质量分析器及飞行时间（TOF）质量分析器等。在无机质谱法中以前两类最常用。

（1）质量分析器的指标

1）分辨率　分辨率是衡量质量分析器分离离子能力的一项指标。

分辨率（R）的计算公式为

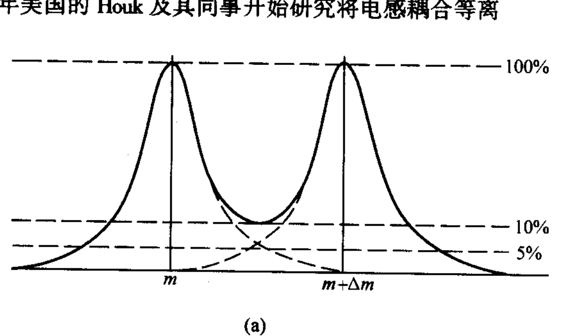
$$R=\frac{m}{\Delta m} \tag{2.5-145}$$

式中，m 为质量数；Δm 通常定义为具有相同峰高的相邻两峰（质量数分别为 m 和 $m+\Delta m$），当它们之间的峰谷高度为峰高的 10% 时（图 2.5-73 a），定义此两峰刚好能分辨，此时两峰对应的质量差即为计算公式中的 Δm；另有一种定义，将单个峰高 5% 处的峰宽定义为 Δm（图 2.5-73b）。当两峰对称时，这两种定义算出的分辨率是一样的。

2）丰度灵敏度　丰度灵敏度是衡量质量分析器分离离子能力的另一个指标。它通常定义为质量数为 m 的离子在 m 处的峰高与在 $m-1$ 和 $m+1$ 处峰高的比值。计算公式为

$$AS_{(m-1)}=\frac{H_m}{H_{(m-1)}}$$
$$AS_{(m+1)}=\frac{H_m}{H_{(m+1)}} \tag{2.5-146}$$

式中，AS 为丰度灵敏度；H 为峰高。



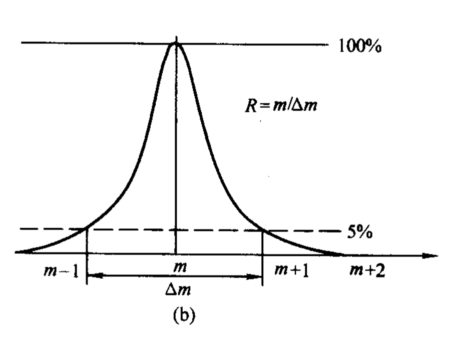


图 2.5-73 分辨率的定义

可见，丰度灵敏度是指一个峰（质量数为 m）的拖尾对左右相邻峰［质量数分别为（$m-1$）和（$m+1$）］的影响程度，是对主峰附近痕量弱峰测量能力的一种度量。这个值越大越好。由于质谱峰通常是不对称的，在低 m/z（质量数/电荷，称质荷比）一边，通常稍宽些，所以低质量端的丰度灵敏度一般低于高质量端的丰度灵敏度。

（2）四极杆质量分析器

四极杆质量分析器尺寸小巧，操作简单，价格便宜，因此它是最常用的一种质量分析器。

图2.5-74是一个四极杆质量分析器的示意图，它由四根笔直的金属或表面镀有金属的极棒组成，棒长一般为23 cm，直径为1.2 cm。棒的理想曲面应为双曲面形，它们与轴线平行，等距离地位于正方形的四个顶点上。相对的两根极棒连接在一起，形成两对极棒。在这两对极棒上加上振幅相等、符号相反的电压。此电压由直流电压 U 和射频电压 $V\cos\omega t$ 两部分组成。

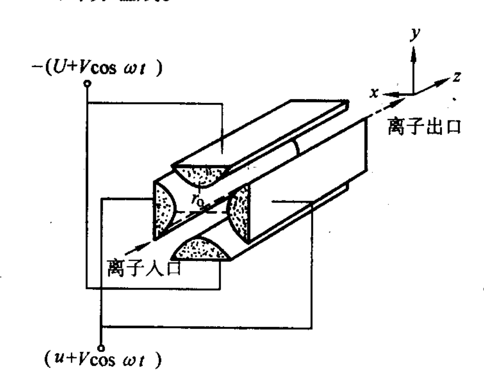


图2.5-74 四极杆质量分析器

待分析的离子沿轴向被引入四极杆装置的一端，施加的射频电压使所有离子偏转进入一个振荡电路而通过极棒。若适当地选择射频和直流电压，则最终只有给定质量数或质荷比的离子才能获得稳定路径沿 Z 轴通过极棒而被检测，其余离子则被过分偏转而与极棒碰撞，并被中和而丢失。

离子在四极杆中的轨迹和离子传输特性可被准确地计算处理，由这些结果画出的稳定性图（图2.5-75），可方便、形象地说明四极杆的功能。

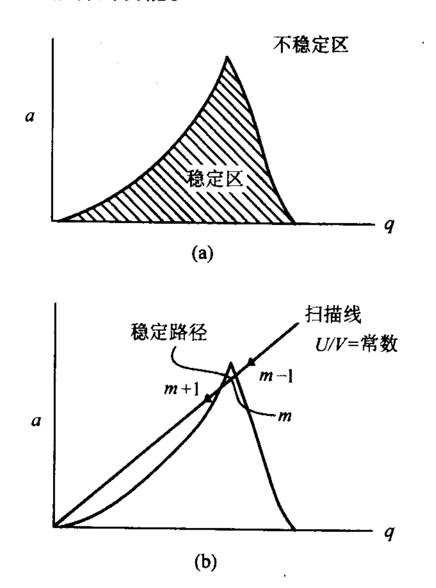


图2.5-75 离子通过四极杆传输的稳定性示意图

稳定性图是 a、q 的函数曲线，a、q 分别是直流电压 U 和射频电压 V 的函数。图2.5-75a中三角区的阴影部分为具有稳定轨迹的离子区域，三角区外为不稳定区域，扫描线被叠加在稳定图上，是一根通过零点的直线（2.5-75b）。对于每根扫描线 U/V 都是常数，扫描线上每个给定点都对应于一个特定的质量数，高质量数在线的低端，低质量数在线的高端。保持 U/V 比值不变，随着 U、V 的增大，质量分析器对离子从高质量数到低质量数进行扫描，扫描线上落在三角区域的离子具有稳定路径，能被检测，而旁边在稳定区外的离子，会与四极杆碰撞而丢失。所以在某个给定的时间，只有某个给定质量数 m 或质荷比（m/z）的离子才能被传输而检测。U、V 变化可非常快速，因此四极杆质谱仪可对不同 m/z 的离子进行快速扫描。

如果 U/V 比值增大，扫描线斜率增大，则通过四极杆的离子质量数范围变窄，离子将被分离得更完全。因此，增大 U/V 比值，四极杆质量分析器的分辨率将增大。随着分辨率的增大，稳定三角区顶部面积减少，被稳定传输的离子数减少，灵敏度下降。所以，在分辨率和灵敏度之间有一个折衷选择。

（3）磁质量分析器

1）单聚集磁质量分析器　图2.5-76是单聚焦磁质量分析器的示意图。离子经加速电压 U 加速，通过一个磁场强度为 B、方向与离子运动速度方向垂直的均匀磁场。假设所有离子离开离子源时具有相同的能量，经电压 U 加速后，离子所具有的动能 E 为

$$E=\frac{mv^2}{2}=zU \tag{2.5-147}$$

式中，v 为离子进入磁场的速度。

以速度 v 进入磁场的离子，会受到磁场 Lorentz 力的作用，做圆周运动，其离心力与 Lorentz 力刚好大小相等、方向相反，故

$$\frac{mv^2}{r}=zvB \tag{2.5-148}$$

式中，r 为离子作圆周运动的半径。

将式（2.5-148）得出的 v 值代入式（2.5-147），可算出离子作圆周运动的半径 r 为

$$r=\frac{(2Um/z)^{1/2}}{B} \tag{2.5-149}$$

从式（2.5-149）可看出，当加速电压 U 保持不变，改变磁场强度 B，不同质荷比的离子将轮流通过固定的出射狭缝而被接收检测。也可改用照相干板对不同质荷比的离子进行同时检测，此时不同位置的谱线对应于不同质荷比的离子。

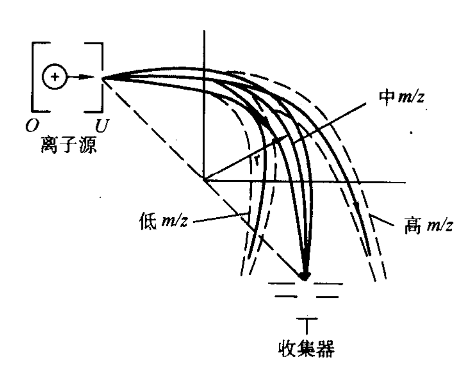


图2.5-76 单聚焦磁质量分析器

2）双聚焦磁质量分析器　当离子在离开离子源时如果存在能量分布，则具有相同 m/z、不同能量（即不同运动速度 v）的离子将具有不同的 r，这样谱线干扰就会严重，分辨率下降。双聚焦系统可克服这一缺点。



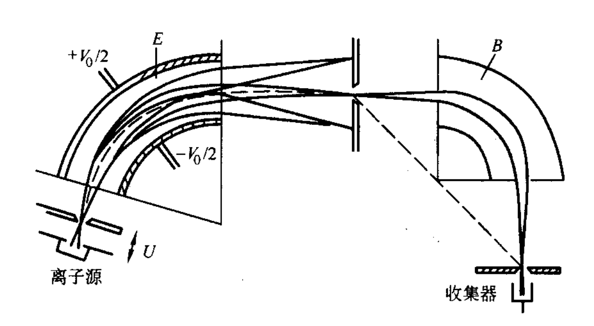


图 2.5-77　双聚焦磁质量分析器

双聚焦磁质量分析器系统就是在单聚焦系统的磁场前面再加上一个静电分析器（图 2.5-77），此静电分析器由两根圆柱形的电极组成，一根带正电荷，一根带负电荷，形成的电场强度为 E。与磁场相同，离子在静电场中也将作圆周运动，且离心力与电场作用力大小相等、方向相反，故有下式

$$\frac{mv^2}{r_E} = zE \qquad (2.5\text{-}150)$$

将由此式导出的 v 代得入式（2.5-147），可算出 r_E

$$r_E = \frac{2U}{E} \qquad (2.5\text{-}151)$$

由此可见，具有相同能量的离子经过静电场可以聚焦到一点上。在电场与磁场之间加上一个出射狭缝，这样经过电场由狭缝进入磁场的离子几乎都具有相同的能量。因此双聚焦磁质量分析器能够克服单聚焦磁质量分析器由于离子初始能量不同造成的干扰严重、分辨率下降等问题。现代的磁质谱仪一般都采用双聚焦系统。

由于只有一定能量范围的离子才能通过电场与磁场之间的狭缝进入磁场，因此双聚焦磁质谱仪的灵敏度会有所下降，但由于分辨率有很大提高，所以仪器的检测限能达到很低。文献上所写的高分辨率的质谱仪就是磁质谱仪，一般磁质谱的分辨率在 400 ~ 8 000 内可调。分辨率越高，灵敏度越低。

10.1.3　检测器

质谱仪中的检测器有摄像板和电子倍增器等，其中通道式的电子倍增器是质谱仪中最常用的检测器。

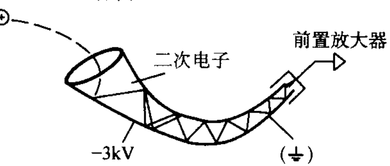


图 2.5-78　通道式电子倍增器

图 2.5-78 是通道式电子倍增器的示意图，其工作原理类似于一个光电倍增器，只是打拿极不是分立的，而是连续的。它由一根弯曲狭长的玻璃管组成，内径大约 1 mm，长 70 mm，入口端为一较大锥口，内壁涂有二次电子发射材料。在锥口部位加一负高压（约 3 kV），靠近收集器的玻璃管出口部位保持接地电位。这样管子内部就存在一个连续的电压梯度。

当一个正离子离开质量分析器，即被吸向加有负高压的锥口，当离子撞击在涂膜玻璃管内壁上时，就激发出两个或更多的二次电子。由于管内电势差的存在，二次电子将进一步加速向管内接地方向运动，撞击在管壁的另一部分，发射出更多的二次电子，如此不断反复。这样一个离子撞击到检测器的内壁，其结果在收集器上产生一个含有多达 10^8 个电子的不连续脉冲。

通道式电子倍增器寿命有限，大约为 10^{11} 计数。新的倍增器在开始使用时往往具有一个很高但不稳定的增益，这种增益随时间逐渐降低并趋于稳定。为延长电子倍增器的寿命，新的倍增器应在一定的负电压下运行数小时，进行老化处理。

10.2　质谱仪

10.2.1　火花源质谱

在火花源质谱（SSMS）中，样品被制作成一个或两个电极，也可与石墨混合压成细棒形电极，放置在一个真空腔中。在高达 30 kV 的高压射频火花作用下，样品原子被蒸发并电离为气态的正离子，然后气态正离子被直流电压加速进入质谱仪。由于火花源不稳定，获得的谱线除了有单电荷正离子（M^+）的谱，还有多电荷离子、多原子离子等干扰谱线，而且产生的离子还具有很宽的动能范围，因此需用昂贵的双聚焦高分辨磁质量分析器分离，用摄像板记录谱线。

火花源质谱技术适用于检测导电固体样品，它可对整个元素周期表中的元素（从 Li 到 U）进行检测，且检测限低，不需要进行太多样品预处理。此方法很适合作样品的“全貌”分析，在用火花源多次轰击样品后，样品的浓度范围从主成分至低到 10^{-9} 级的痕量元素都能同时得到检测。但一般来说，由于射频火花不稳定，SSMS 所测结果的精密度及准确度较差。所以，在分析中通常需要加入内标物质，用内标法，即用分析物信号与内标信号的比值作为分析信号，而不是用分析物信号强度本身。这种分析法限定了它的应用，但此技术在金属材料、半导体材料及矿物质的表征中还是很有用的。

10.2.2　电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）

ICP-MS 法由于其准确度高，精密度好，灵敏度高，检测限低，分析速度快等优点，已成为当今无机元素分析最有力的工具，在此将对其作主要介绍。图 2.5-79 为 VG Elemental PQ3 的仪器结构示意图。

（1）ICP-MS 仪

1）ICP 离子源　ICP 在原子发射光谱中作为光源已经得到广泛应用。在 ICP – MS 中一价正离子的发射线往往是最重要的光谱线，这提示了 ICP 不仅是很好的光源，也是很好的离子源。

霍克（Houk）博士曾计算过 7 500 K 下电子密度为 10^{15} cm^{-3}时元素单电荷正离子的电离度（图 2.5-80），结果看到，有 50 多种元素的电离度大于 90%，即使一些电离能较高的非金属，如 P、S、As、Se 等，也能产生出一定量的单电荷正离子，而且对于一些具有最低二次电离能的元素，如 Ba，所产出的双电荷离子也只在 10% 左右，大多数元素不会产生二次离子。因此 ICP 是一个很好的单电荷正离子源。

典型的 ICP 离子源如图 2.5-81 所示，它由高频发生器、等离子炬管、雾化器等三部分组成。等离子体就是由与射频发生器相联的感应线圈来维持的一种气体放电，其工作原理详见第 5.4.1 节。用于质谱的商品射频发生器的频率为 27.12 MHz 或 40.68 MHz。

ICP 作为离子源有以下优点：①由于 ICP 只需要在常压下工作，操作简单，进样方便；②在整个元素周期表中，元素的电离度相对均一，单电荷离子产率高，双电荷离子产率低；③在所采用的气体温度下，样品解离完全，因此氧化物及分子离子少；④因为电离度高，所以潜在灵敏度高。

2）离子提取　由于 ICP 是在大气压力下工作的，而质谱仪一般要求真空度达到 10^{-3} Pa 以上，因此如何采用接口将离子从等离子体中提取入真空系统是 ICP-MS 的关键。

图 2.5-82 是 VGPQ 系列的接口示意图，它由前后两个锥组成，分别叫采样锥和截取锥，锥孔分别为 1 mm 和 0.75 mm。由于锥两面存在压力差，因而载气流就会携带着离子以超声射流的形式进入真空系统。



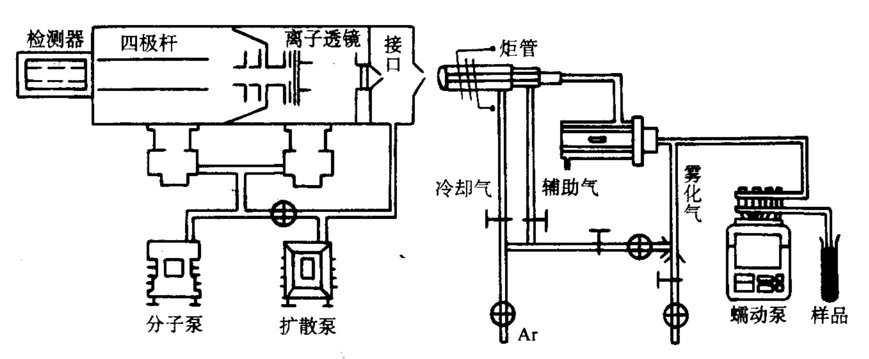


图 2.5-79　VG Elemental PQ3 的仪器结构示意图

H 0.1																	He
Ll 100	Be 75											B 58	C 5	N 0.1	O 0.1	F 9×10^{-4}	Ne 6×10^{-6}
Na 100	Mg 98											Al 98	Si 85	P 33	S 14	Cl 0.9	Ar 0.04
K 100	Ca 99(1)	Sc 100	Ti 99	V 99	Cr 98	Mn 95	Fe 96	Co 93	Ni 91	Cu 90	Zu 75	Ga 98	Ge 90	As 52	Se 33	Br 5	Kr 0.8
Rb 100	Sr 96(4)	Y 98	Zr 99	Nb 96	Mo 98	Tc	Ru 96	Rh 94	Pd 93	Au 93	Cd 85	In 99	Sn 96	Sb 78	Te 86	I 29	Xa 8.5
Cs 100	Ba 91(9)	La 90(10)	Hl 98	Ta 95	W 94	Re 93	Os 78	Ir	Pt 62	Au 51	Hg 38	Tl 100	Pb 97(0.01)	Bi 92	Po	Al	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce 98(2)	Pt 90(10)	Nd 99*	Pm	Sm 97(3)	Eu 100*	Gd 93(7)	Tb 99*	Dy 100*	Ho	Er 99*	Tm 91(9)	Yb 92(8)	Lu
Th 100*	Pa	U 100*	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Ct	Es	Fm	Md	No	Lw

$$\left(\frac{M^{+}}{M^{+}+M}\right)\times100\%$$

$$\left(\frac{M^{+2}}{M^{+2}+M^{+}+M}\right)\times100\%$$

图 2.5-80　元素 M^{+} 电离度的计算值

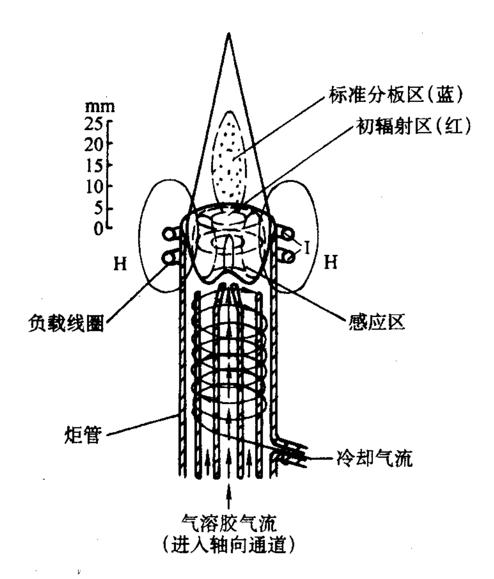


图 2.5-81　ICP 离子源

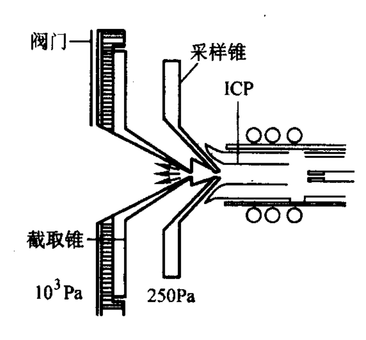


图 2.5-82　ICP-MS 接口示意图

等离子体碰到采样锥时会发生偏转及冷却，这样，在等离子体和锥的边缘之间就会形成一个气体动力学界面层（图 2.5-83），界面层的温度处在等离子体与锥面温度之间。在界面层内离子易与氧复合，生成氧化物。当采样锥锥孔足够大时，离子气流会穿透界面层，但在采样锥口的内侧仍能形成一个薄的斜界面层。截取锥锥孔小于采样锥锥孔，保证只有中心线气流才能通过截取锥，而界面层内的氧化物被截断在截取锥外，由真空系统抽走，从而降低氧化物的影响。一般进入截取锥的离子只有进入采样锥离子的 1%，大部分气体都在此被截断而抽走。

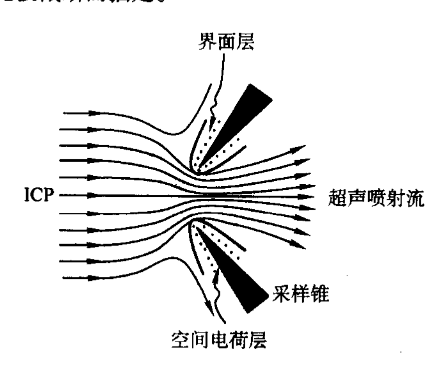


图 2.5-83　ICP 与采样锥相互作用产生的界面层示意图

锥的材料一般为 Ni，因为 Ni 具有高热导性能，而且比较结实耐腐蚀，成本也较低。除此之外，还可用 Pt。

3）离子聚焦　在接口后，有一组静电离子透镜。进入真空系统的离子有足够长的平均自由程，得以被静电透镜提取和焦距。第一级静电透镜（提取电极）被加以负电压，这样它们就能提取正离子，并将它们传送到下级透镜中去，电子及中性粒子都将被真空泵抽走。在此系统中还有一个光子挡板，因为来自等离子体的光子也可激活检测器，在离子透镜中心放置一个阻挡片，或将四极杆偏离离子光学系统中心线位置，通过施加电压，使离子运行轨迹发生偏转，绕过挡板进入质量分析器，而电中性的光子不能发生偏转，从而被阻止在质量分析器之外，被真空泵抽走。

4）离子检测　离子通过离子透镜，进入四极杆质量分析器，电子倍增管将信号放大，进入多通道分析器（MCA）进行分析。检测方式有模拟计数和脉冲计数两种。

（2）ICP-MS 中的干扰问题

ICP-MS 中的干扰可分为两类：质谱干扰和非质谱干扰。质谱干扰又可分为同量异位素干扰和多原子离子干扰。非质谱干扰主要为基体效应。

1）谱线干扰

① 同量异位素干扰　当两个元素的同位素具有相同质量时就存在同量异位素干扰。周期表中几乎所有的元素都有至少一个同位素不受同量异位素干扰，只有 In 是个例外，它的两个同位素^{115}In 和^{113}In 都分别与^{115}Sn 和^{113}Cd 重叠。所以在 ICP-MS 中同量异位素干扰是个比较容易解决的问题，当所测元素的一个同位素受到同量异位素干扰，可换它的另一个不受干扰的同位素进行检测。若要对一个受干扰的同位素进行检测，也可以用公式进行校正。例如，^{94}Mo 干扰^{94}Zr 的测定，若在^{95}Mo 处无干扰，可选择^{95}Mo 测量其强度 i（95），则^{94}Zr 的信号强度可用下面公式来校正

$$i^{(94Zr)} = i(94) - [i(95) \times a^{(94Mo)}/a^{(95Mo)}] \tag{2.5-152}$$

式中，a 为同位素的丰度。

一般的商品 ICP-MS 仪带有此校正软件。

② 多原子离子干扰　等离子体中的离子有少部分会复合生成多原子离子，大部分多原子离子为双原子，只有部分会与 H 结合，生成三原子。由于等离子体中大量存在 Ar^+、O^+、H^+，它们复合生成 $(ArO)^+$、$(ArOH)^+$、$(Ar_2)^+$，所以 ICP-MS 中干扰峰大部分出现在质量数 36～81 之间。在 ICP-MS 分析中，样品需要溶解在酸中，由于 N 原子的电离能较高（14.53 eV），N^+ 的产率低，所以样品溶解在硝酸溶液中背景较低。而 P、S、Cl 的电离能较低，分别为 10.49 eV、10.36 eV、12.97 eV，当用磷酸、硫酸及盐酸作为基体时，背景干扰会较严重。如表 2.5-35 所示，在硫酸基体中，$^{48}(SO)^+$ 会干扰$^{48}Ti^+$，$^{64}(SO_2)^+$ 和$^{64}(S_2)^+$ 会干扰$^{64}Zn^+$，$^{72}(ArS)^+$ 会干扰$^{72}Ge^+$ 的检测。而在盐酸基体中，$^{51}V^+$ 和$^{75}As^+$ 会受到$^{51}(ClO)^+$ 和$^{75}(ArCl)^+$ 的干扰。

多原子离子干扰也可以用公式校正，例如要消除$^{40}Ar^{35}Cl$ 对^{75}As 的干扰，可在质量分数 77（77M）处测量$^{40}Ar^{37}Cl$ 的强度，若在 77M 处没有其他干扰，则有下式

$$i^{(75As)} = i(75) - [i(77) \times a^{(35Cl)}/a^{(37Cl)}] \tag{2.5-153}$$

如果在 77M 处又有^{77}Se 的谱线干扰，而^{82}Se 处无干扰，则 77M 处 Se 贡献的强度为

$$i^{(77Se)} = i(82) \times a^{(77Se)}/a^{(82Se)} \tag{2.5-154}$$

这时校正公式变为

$$i^{(75As)} = i(75) - a^{(35Cl)}/a^{(37Cl)} \times \{i(77) - i(82) \times a^{(77Se)}/a^{(82Se)}\} \tag{2.5-155}$$

对于 ICP-MS 中的谱线干扰，除了可用软件进行校正外，现代仪器还有一些功能可降低多原子离子的干扰，如 VG-PQ3、HP4500、Elan6000 等仪器带有冷等离子体屏蔽炬，通过降低 ICP 的功率（从正常的 1 300 W 降低到 600 W 左右）及接地屏蔽，使等离子体中 Ar^+、$(ArO)^+$、$(ArOH)^+$、

$(Ar_2)^+$ 等干扰离子大大降低，从而可在^{40}Ca、^{56}Fe 等处对 Ca、Fe 等元素进行检测，降低了仪器对 Ca、Fe 等元素的检测下限。冷等离子体可改善易电离元素的检测限，但对电离能较高的元素，由于 ICP 功率低、温度低，这些元素的电离度将大大下降，从而灵敏度也会大大下降，所以冷等离子体不利用这些元素的检测。由于电离的抑制，冷等离子体也不适合分析高基体样品，一般只适合分析纯水中的杂质。

此外，还可换用其他类型的 ICP－MS 仪器来消除谱线干扰。如采用高分辨 ICP-MS 仪（HR-ICP MS），即 ICP-磁质谱仪。事实上，两个质量数相同的离子它们在质量上可能存在很小的差异，如^{56}Fe 的质量数为 55.935，而它的干扰离子$^{56}(ArO)^+$的质量数为 55.957，这么小的差异不能被四极杆质谱仪所分辨，但能被高分辨率的磁质谱仪分辨（图 2.5-84）。表 2.5-35 列出了分辨一些常见的干扰离子所需要的分辨率。

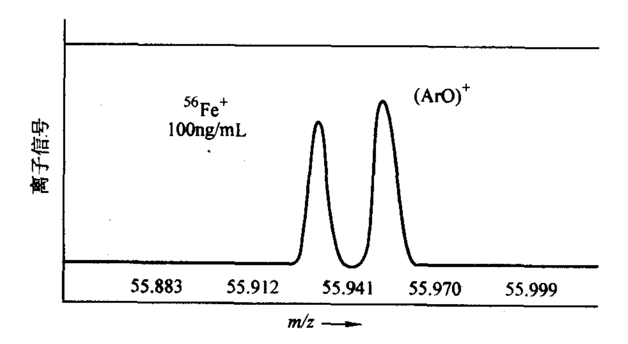


图 2.5-84　在 HR-ICP-MS 上获得的高分辨谱图

近年来开发出了新型的带动力学反应池的 ICP-MS（DRC-ICP MS），它通过向反应池中通入合适的反应气体，使反应气与干扰离子或与被测离子发生碰撞反应生成新离子，从而改变它们的质量数来消除干扰。如通入反应气 NH_3，它与 ClO^+ 碰撞反应，生成 NH_3^+ 及中性分子 ClO，从而消除 ClO^+ 对 V 的谱线干扰。

表 2.5-35　HR-ICP-MS 解决一些常见的多原子干扰所需的分辨率

分析物	干扰物	所需的分辨率
^{28}Si	N_2	957
^{32}S	O_2	1 800
^{47}Ti	PO	2 776
^{48}Ti	SO	2 518
^{51}V	ClO	2 572
^{52}Cr	ArC	2 374
^{55}Mn	ArNH	1 559
^{56}Fe	ArO	2 501
^{63}Cu	PO	1 851
^{64}Zn	SO_2/S_2	1 951/4 262
^{75}As	ArCl	7 771
^{77}Se	ArCl	9 181

2）基体效应　基体效应是指由于基体引起被测离子信号强度的变化，它是 ICP-MS 中较严重的一种干扰。

基体效应分为两种，一种是由于溶液中含有高浓度低挥发性的盐类堵塞采样锥口而造成的，这样随着时间的推移，锥口会越来越小，能通过锥口的离子也就越来越少，信号值就会逐渐下降。

另一种是离子透镜提取离子过程中所发生的空间电荷效应。如上所述，当离子离开截取锥后，离子透镜提取正离子而排斥电子，所以离子束中正离子的密度非常高。在不存在基体的情况下，这些正离子主要是 Ar^+ 和 O^+，当加入基体时，离子束中又增加了大量基体离子，同电荷离子之间相互排斥，使离子束发生膨胀，难以被离子透镜聚焦，部分被测离子将偏离轨道而损失，造成检测信号下降，灵敏度降低。空间电荷效应对轻质量离子的影响比对重质量离子的影响更严重，所以在对重质量基体样品中的轻质量元素进行检测时，空间电荷效应引起的基体效应是一个更严重的干扰问题。

ICP-MS 中的干扰问题可通过仪器条件优化来减轻，其中雾化气的流速及离子透镜的电压的调节尤其重要。此外对于基体效应大的样品，还可以用稀释的方法来降低干扰，一般将基体浓度降到 1 mg/mL 以下，基体干扰就不是很严重了。像 ICP-AES 一样，ICP-MS 分析中也可采用内标法、标准和样品基体匹配法以及标准加入法来解决基体干扰的问题。若实在不行，只有采用离子交换分离或共沉淀分离等技术将基体与被测物分离开来。

（3）ICP-MS 中的进样系统

理想的进样系统应该是高效、无干扰、在一定的时间内有很好的重现性，适用于任何种类的样品并没有记忆效应。但到目前为止，还没有一种进样系统同时符合上述特点。下面简要介绍几种 ICP-MS 中常用的进样系统。

1）气动雾化器　气动雾化器是 ICP-MS 中最常使用的液体进样系统，也是商品 ICP-MS 仪标准配置的进样系统。气动雾化器的作用是将样品溶液转化成细雾，以提高其传输、去溶和原子化、离子化的效率。常用的气动雾化器有同心雾化器、交叉雾化器和 Babington 雾化器等。

在同心雾化器中，雾化气通道围绕着进样毛细管，两管同心。而交叉雾化器其气流方向与样品液流方向成直角交叉。交叉雾化器可用于含盐分溶度较大的样液及悬浮液的雾化。

Babington 雾化器的操作原理是使样品溶液在雾化气体出口的上方形成液体薄膜，产生气溶胶，以达到雾化的目的。

气动雾化器简单、方便、实用，但气动雾化器的雾化效率较低，一般小于 2%。近年来，ICP-MS 已有了一些可替用的其他雾化器。

2）超声波雾化器（USN）　超声波雾化器是利用高频声波使样品溶液形成气溶胶。现代 USN 的典型频率为 1 MHz，产生雾珠直径为 1.5～2.5 μm，比气动雾化细且均匀，且雾化效率可比气动雾化器提高 10 倍，因此可大大提高灵敏度，降低检测限。

USN 由于雾化效率高，大量雾珠进入 ICP 焰炬，会使火焰温度显著下降，使之不稳定，故要加。微膜去除溶剂装置（见图 2.5-85），然后将干溶胶带入分析区。去溶装置由加热管和冷凝管组成，湿溶胶先加热升温，然后在冷凝管中使溶剂冷凝除去，这样可降低背景和基体的干扰。但去溶过程中会有部分溶质损失，且会造成 USN 的记忆效应比较严重。

3）微浓度雾化器（MCN）　微浓度雾化器是采用塑料毛细管进样的一种气动雾化器，它的进样速度为 20～100 μL/min，因此特别适用于微量样品的进样。虽然它的进样量很少，但由于它的雾化效率很高，因此仍然有很高的灵敏度。它也可与膜去溶装置相联，降低背景和基体的干扰。MCN 的材料是 PTFE，具有耐 HF 的优点。所以它特别适合用 HF 蒸气分解（VPD）处理的硅片表面痕量金属玷污的分析。其缺点是毛细管易堵塞。



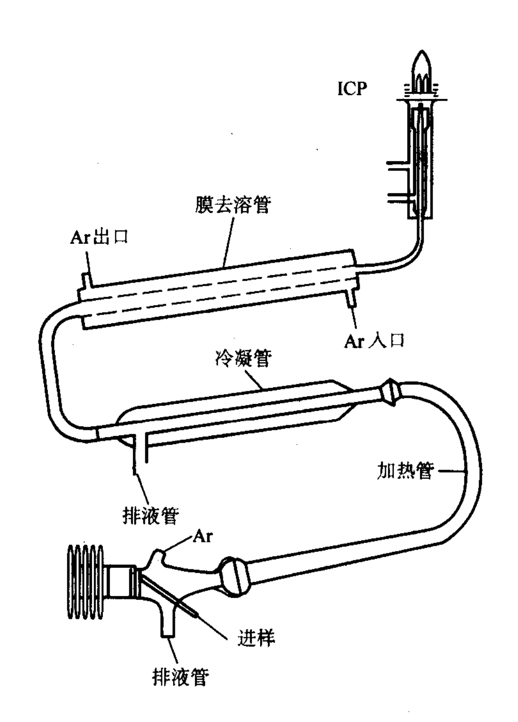


图 2.5-85 超声波雾化器（USN）示意图
（U-6000AT+，Cetac 公司）

4）电热蒸发进样（ETV） ETV 是采用改进的石墨炉原子化器或其他的电热蒸发系统将液体或固体样品蒸发至气态，然后导入到 ICP 中进行分析。用于 ICP-MS 的 ETV 技术与用于原子吸收的 ETV 技术一样，它适合于小体积样品的分析，每次进样量只要 5～100 μL，通过四个程序升温的步骤：干燥（一般在 120℃），灰化（一般在 400℃），蒸发（一般在 2 000℃），吹扫（一般在 2 700℃），将样品在蒸发阶段用载气带入 ICP 中电离。由于样品的蒸发步骤与电离步骤是分开的，所以在 ETV 的程序升温步骤之前可加入基体改进剂，使之与基体产生易挥发的物质，或与被测物产生比基体更难挥发的物质，以达到与被测物分离的目的，这样就能排除或减少 ICP-MS 分析中基体的干扰。ETV 技术由于雾化效率高，所以灵敏度高；又由于基体干扰少，所以检测限低。ETV 可直接分析固体样品，节省了样品处理时间，对于难溶解的样品尤其有用。

5）激光熔融（LA） 激光熔融也是一种固体进样技术。图 2.5-86 是 CETAC 公司生产的 LA 的示意图。它是将一束高能量的激光聚焦在固体表面上，当光能转化为热能时，固体表面的少量物质就蒸发并离开固体表面，随着载气进入原子化器。固体表面蒸发的物质的量决定于激光本身的特性及样品的性质，如样品的反射率、密度、比热容、热导率及熔点等。用此技术进行半定量分析可得到很好的结果，但由于激光熔融会使样品表面的元素产生选择性挥发，使蒸气相中各元素的浓度不能完全准确地反映出样品中各元素的浓度，所以在进行定量分析时，就必须用基体匹配的固体标样进行校准。如有可能，在进行定量分析时，最好选用内标元素来改善测定结果。激光熔融斑点的大小一般在 5～6 mm 之间，所以它能提供有关分析物空间分布及逐层分析方面的信息。

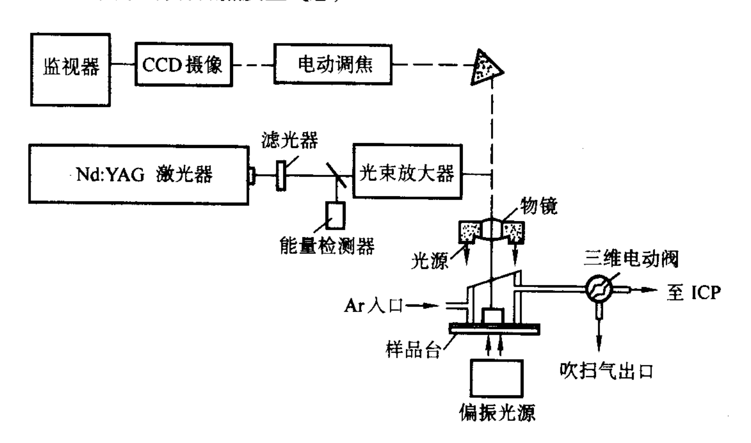


图 2.5-86 Cetac LSX－100 激光熔融仪（LA）示意图

6）流动注射技术（FIA） 流动注射技术（FIA）是一种自动的、连续的分析方法，详见第 6 章 3。在此方法中，一小份样品被注入到连续的流动载流中，载流中含有一些相关的化学试剂并与样品发生化学反应，当被分析物元素或反应产物流过检测器时，就产生一个被检测到的脉冲信号。

FIA 技术所起到的作用包括：

线自动样品稀释，自动汞冷蒸气/氢化物发生，在线基体匹配及在线样品预富集及萃取等。流动注射技术可以处理富含固体溶解物的样品，而且允许使用有机溶剂。

10.2.3 ICP-MS 的性能及应用

主要技术参数指标如下。

1）灵敏度及检出限 对于一台标准配置（即采用气动雾化器）的四极杆 ICP-MS 仪，以 VG PQ3 为例，其灵敏度为 Li、Co、In、Bi > 20 Mcps/（mg·L^{-1}），背景在 5～10 cps 之间，相当于 0.25～0.5 ng/L，所以 ICP-MS 是一种非常灵敏的检测方法。

ICP-MS 对一般元素的检出限都能达到几或几十个 ng/L，如 VG PQ3（带冷等离子体屏蔽炬）的保证检出限 Be < 5，Co < 2，In、U < 0.5，Li 0.1，Na 3，Fe 5，Ca < 25，As < 5 ng/L。它的检出限远远低于 ICP-AES，与石墨炉原子吸收光谱（ETV AAS）相仿或更优，但后者不能同时进行多元素测定。

2）其他参数 VG PQ3 的短程（30 分钟）稳定性优于 2%，长程（4 小时）稳定性优于 4%，$^{107}Ag/^{108}Ag$ 同位素比精度优于 0.5%。氧化物比（CeO^+/Ce^+）< 3%，二价离子比（Ba^{2+}/Ba^+）< 3%。线性动态范围为 10^8，可同时进行大含量、中量及痕量元素的测定。

10.3 ICP-MS 的应用及发展趋势

10.3.1 ICP-MS 的主要应用

ICP-MS 检出限低、动态线性范围宽、分析精密度高、可同时进行多元素分析及同位素分析，因此它已成为一种强有力的元素定量或半定量分析技术。它被广泛用于金属、合金及高纯材料中痕量杂质分析；半导体材料分析中如超纯水、超纯试剂、硅片表面及氧化层等材料中的杂质或组分分



析；地质样品中稀土元素及贵重金属的分析；环境样品中如酸雨、河水、海水中的元素分析；生物及临床样品中如尿样、血样中元素分析；考古样品中如与古人类、古生物生长环境及食谱有关的微量元素的分析；以及食品中有害元素如Pb的分析，等等。

以金属样品为例，如钢样、镍合金、银合金，它们的制备一般比较简单，常用 HCl/HNO_3 混合酸溶解，有时也加入HF。金属样品分析中存在的主要问题是金属基体与O、H、Ar、Cl等元素形成的多原子离子而引起的干扰问题。如铁样和镍合金样，它们与O、H形成的多原子离子FeO、FeOH、NiO、NiOH会对质量数在70～80范围的元素，如Zn、Ge、Se、As的分析造成严重干扰。

在ICP-MS的样品处理中，要尽量用 HNO_3，避免用HCl和 H_2SO_4。因为正如前面所述，S、Cl的电离能较低，用硫酸及盐酸作为基体时，S，Cl会与基体形成大量的分子离子，背景干扰严重，影响测量结果的准确性。

为减少基体干扰，分析中应采用基体匹配标准或标准加入法进行校准，这两种方法均可减少质谱和非质谱干扰。在分析金属样品时，随着时间的推移，金属的盐或氧化物会在锥口沉积，使信号值不断下降，采用内标法可消除或减少这类非质谱基体效应。

ICP-MS与色谱如气相色谱（GC）、高效液相色谱（HPLC）、离子色谱（IC）联用还能对有机金属元素、不同价态的元素含量进行测定。

10.3.2 ICP-MS仪器的发展趋势

ICP-MS从20世纪80年代发展至今，已逐渐取代ICP-AES，占据了元素分析的重要地位。但ICP-MS也存在缺点，它在分析中的干扰问题较ICP－AES严重，如 ^{40}Ar 干扰 ^{40}Ca 的测定、$^{40}Ar^{16}O$ 干扰 ^{56}Fe 的测定，诸如此类的谱线干扰还很多。干扰的存在，影响了结果的准确性，也使得这些元素的测定达不到低的检出限。此外，气动雾化器的雾化效率低，因此如何消除干扰，提高样品的雾化效率，一直是这些年来ICP-MS发展的方向。

近年来，ICP-MS已有了一些可替代气动雾化器的进样系统，如超声波雾化器（USN）、微浓度雾化器（MCN），它们不仅大大提高了雾化效率，而且兼有微膜去溶剂功能，因此可提高灵敏度，减少基体干扰，降低检出限。

原子吸收中ETV技术也被用于ICP-MS进样，它不仅有进样量少的特点，而且所进的是干样气溶胶。激光进样技术也如此，它可直接进固体样品。它们由于没有溶剂，因此基体干扰少，谱线相对简单。

现在市面上还有以高分辨磁质谱代替四极杆质谱的ICP-MS出售（即HR-ICP-MS），它的分辨率可在400～8 000之间调节，能将待测元素的谱线与多原子离子干扰谱线区分开来，如 ^{56}Fe 与 $^{40}Ar^{16}O$，在HR-ICP-MS上，$^{40}Ar^{16}O$ 与 ^{56}Fe 的谱线可完全分开，因而不影响 ^{56}Fe 的测定。虽然分辨率的提高会损失部分灵敏度，但由于谱线干扰少、背景计数小（通常为0.1 cps），因此它的检出限较低。

现有的ICP-MS都是用Ar作载气，Ar的多原子离子对质量数在81以下的元素测定干扰很大，因此许多人正在研究改用另一种气体或混合气体作载气，如 N_2 或He，或根据待测元素的不同，换用不同的载气。

一项最先进的工作正在研究用电喷雾技术直接产生元素离子再导入质谱，它是一个简单，而且与前面完全不同的离子源。它不需要高温、高功率。

最后，还有一个发展方向，就是更换质谱仪，前面已讨论过用高分辨磁质谱代替四极杆质谱，今后加速器质谱、时间飞行质谱都可能用于元素分析。

10.3.3 辉光放电质谱（GD-MS）

近年来，人们对辉光放电质谱技术（GD-MS）也越来越感兴趣，辉光放电技术的主要优点是它可直接固体进样，省却了样品处理的麻烦，许多公司正研究将GD作为ICP－MS的一个可更换的离子源。

图2.5-87是辉光放电离子源的示意图。导电的固体样品被做为阴极，辉光放电池内充有10～10^3 Pa的Ar气。给两平面电极施加电压，电极间的气体放电产生 Ar^+，Ar^+ 朝阴极加速运动，以几百电子伏特的能量轰击阴极，溅射出样品表面的原子，正离子及电子。其中的正离子由于受到阴极周围电场的作用，又会重新回到阴极表面，电子则会加速进入辉光区与其中的原子碰撞促进其电离，帮助维持辉光放电。而从样片表面溅射出的原子进入辉光区则会与其中的电子、亚稳态氩原子（Ar^*）发生碰撞，从而得到激发和电离。辉光放电区除了存在样品离子，也存在样品基态原子、激发态原子，所以辉光放电除了可以作为质谱的离子源（GDMS）外，还可以作为原子吸收光谱的光源（GDAA）和原子发射光谱的光源（GDAE）。

GD-MS与ICP-MS一样，在离子源后需用静电离子透镜对离子进行提取，之后可用四极杆质谱或高分辨磁质谱对离子进行质量分析。

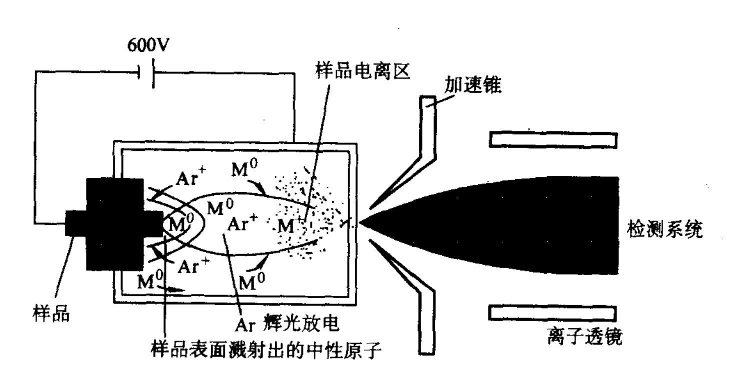


图2.5-87 辉光放电离子源

综上所述，辉光放电原子化过程是溅射原子化过程（Ar^+ 轰击阴极，使样品发生溅射原子化），它与其后发生的离子化与激发是分离的（进一步与辉光区域的电子及亚稳态 Ar^* 原子碰撞激发、离子化），因此这种方法基体影响相对小，所以在GD-MS中可用外标法对不同基体组成的样品进行分析，而不需要固体标样与样品具有相同或相似的化学组成。在GD-MS中，样品一般为导电的金属、合金或半导体，绝缘体可与Cu或Ag混合压片做成阴极。辉光放电通常的放



电条件为 1 ~ 5 mA，500 ~ 10 000 V，10^{-3} ~ 200 Pa。

辉光放电源取样的机理是样品表面原子的溅射，所以 GD-MS 可以用作表面分析及逐层分析。它被广泛用于金属、合金分析，如铝、金、钢、镍合金等，及半导体材料的分析，如 InP，GaAs 和 Si。GD-MS 中也存在与 ICP-MS 中类似的多原子干扰，如 $^{40}Ar^{+}$ 干扰 $^{40}Ca^{+}$，$^{40}Ar^{16}O^{+}$ 干扰 $^{56}Fe^{+}$，$^{14}N^{16}P^{1}H^{+}$ 干扰 $^{31}P^{+}$ 等。这些干扰问题用高分辨的磁质谱 GD－MS 都能得到解决。

辉光放电源有小巧、低功率、易于操作等优点，而且耗气量较少，气流量为数 mL/min，而 ICP 的气流量通常需要 10 L/min以上。

编写：朱万森（复旦大学）
卓尚军（中国科学院上海硅酸盐研究所）
孙尧俊（复旦大学）
黄　曜（复旦大学）

第6章　其他分析方法

1　近代色谱分析法

色谱分析法是一类利用物质不同的物理和物理化学性质来进行分离并进行检测的方法。它的分离原理是利用物质在溶解、吸附、分配、离子交换、亲和力、分子尺寸等方面的微小差别，将需分离的物质在相互不溶的两相，即固定相和流动相之间作相对运动，使各组分在两相间进行连续多次的质量交换后，最终使得有微小差异的不同组分获得分离。

1.1　色谱分析法的基本概念

1.1.1　色谱方法的分类

1）按固定相和流动相的物质状态，色谱分析可分为用气体作为流动相的气相色谱法（GC），用液体作为流动相的液相色谱法（LC），用超临界流体作为流动相的超临界流色谱法（SFC）。又因为固定相的不同，产生不同的组合，气相色谱法可分为气固色谱（GSC，固定相为固体吸附剂）和气液色谱（GLC，液体固定相涂布在担体或毛细管壁上），液相色谱法可分为液固色谱（LSC，固定相为固体吸附剂）和液液色谱（LLC，液体固定相涂布在担体上）。超临界流色谱（SFC）的固定相为液体（涂布在担体或毛细管壁上）。

2）按被测物质在两相之间相互作用时的行为不同，即分离机理上的不同，色谱分析法又可分为吸附色谱法、分配色谱法、离子交换色谱法、凝胶色谱法和电色谱法等。

3）按固定相的装置形式的差异，色谱分析法还可分为柱色谱法和平板色谱。其中柱色谱法又有填充柱色谱法和空心柱色谱法之分；平板色谱法按材料不同又可分为薄层色谱法和纸色谱法等。

此外，还有按色谱的操作方式，分为前沿法、置换法和淋洗法；按组分在两相间的浓度关系，可分为线性或非线性色谱。

除了应用于分离分析的色谱之外，还有结合化学反应的色谱分析法。例如利用对分解产物进行分离鉴定的裂解色谱分析法，利用对反应后产物的分离来进行元素分析的的反应色谱分析法以及利用对反应后产物的分离来制备纯物质的制备色谱法。

1.1.2　现代柱色谱

1）柱色谱分离过程　柱色谱分离使用色谱柱，它是由色谱固定相填充或涂布在惰性材质的圆柱管体内构成。以分配色谱为例，将固定液涂渍在化学惰性的多孔材料（载体）上，再将其填充入柱管内，或将固定液直接涂渍在空心柱管内。当试样组分随气体或液体流动相在柱管内移动时，就会在固定相和流动相之间进行气液间或液液间不断地反复分配。因各组分的分配系数不同，形成了移动上的差异，各组分逐一在柱后流出，实现了各组分分离。

2）色谱图　现代柱色谱，在柱后接有检测器，先后流出的组分顺序流经检测器，将流动相中各组分含量的变化转换为可检测的电信号，记录下信号-时间曲线。这一曲线称为色谱流出曲线，即色谱图，见图2.6-1。色谱图是色谱分析定性定量的依据，也是研究色谱过程机理的依据。

1.1.3　色谱的基本术语

1）基线　色谱柱后没有试样组分流出时的流出曲线，称为基线，见图2.6-1中 ot 线。在实验条件稳定时，为平行于横坐标的水平直线。

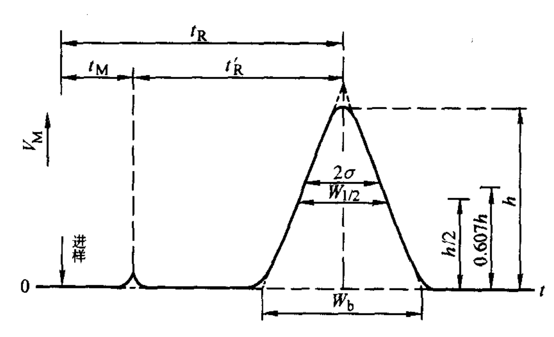


图2.6-1　色谱图及其基本参数

2）保留值　表示试样中被分离组分在柱内停留的参数，反映了组分在色谱柱内的差速迁移，也反映了被分离的组分在性质上的差异。通常用时间或用将组分带出色谱柱的流动相的体积来表示。

①用时间表示的保留值

a）死时间 t_M　惰性组分流过色谱柱所需的时间。

b）保留时间 t_R　试样组分通过色谱柱所需的时间，也就是待测组分从进样开始到柱后出现信号极大值时所需的时间。

c）调整保留时间 t'_R　扣除了死时间的保留时间，表示试样组分通过色谱柱时，被固定相所滞留的时间，即

$$t'_R = t_R - t_M \tag{2.6-1}$$

②用体积表示的保留值

a）死体积 V_M　惰性组分从进样到柱后出现信号极大点时所通过的流动相的体积。它与死时间的关系为

$$V_M = t_M F_0 \tag{2.6-2}$$

式中，F_0 为色谱柱出口处的流动相的体积流速。

b）保留体积 V_R　试样组分通过色谱柱所需的流动相的体积，即进样开始后到柱后出现待测组分信号极大点时所通过的流动相的体积。并有

$$V_R = t_R F_0 \tag{2.6-3}$$

c）调整保留体积 V'_R　从保留体积中扣除死体积后的体积。

$$V'_R = V_R - V_M \tag{2.6-4}$$

3）色谱峰的区域宽度表示　在色谱峰符合正态分布时，通常用以下一些术语来定义色谱峰的区域宽度。

① 标准差 σ　0.607峰高 h 处的峰宽的一半，即峰宽为标准差 σ 的两倍，有

$$W_\sigma = 2\sigma \tag{2.6-5}$$

② 半峰宽 $W_{1/2}$　又称半宽度，即为峰高一半 $h/2$ 处的峰宽。根据正态分布可求得

$$W_{1/2} = 2\sigma\sqrt{2\ln 2} = 2.354\sigma \tag{2.6-6}$$

③ 峰底宽 W_b　又称基底宽度，为峰两侧拐点处所作切线在基线上截取的距离。并有

$$W_b = 4\sigma \tag{2.6-7}$$

1.1.4　色谱过程的分布平衡

混合组分在色谱柱内运行时，不同组分在色谱柱上的分离效果，取决于各组分色谱热力学性质的差异，即组分在色谱分离两相间分布平衡性质的差异。

（1）分布系数

组分在两相中的分布平衡性质可用平衡常数，也称分布



系数 k 来量度。不同色谱对分布系数的表示是不同的。在分配色谱如 GLC、LLC 中，用分配系数 k_d 来描述，有

$$k_d = \frac{c_s}{c_m} \tag{2.6-8}$$

式中，c_s 为单位体积固定相中组分的质量，g/mL；c_m 为单位体积流动相中组分的质量，g/mL。

对吸附色谱，可用吸附平衡常数 k_a 来表示，有

$$k_a = \frac{c_s}{c_m} \tag{2.6-9}$$

式中，c_s 为每克固定相中吸附组分的质量，mg/g，或每平方厘米吸附剂表面吸附组分的质量，mg/cm²；c_m 为每毫升流动相中组分的质量，mg/mL。

在恒定温度下，将 c_s 对 c_m 作图，得到的曲线称为分布等温线。线性关系时，分布系数是一个常数，与组分浓度无关，此时获得色谱峰为对称型。在出现向上或向下凸形的非线性关系，即分布系数随浓度变化时，获得的色谱峰相应为拖尾或前伸色谱峰。

(2) 分配容量

分配容量 k' 是分布平衡性质另一个重要参数，也称为容量因子或分配比。定义为组分在固定相和流动相中的分布质量或摩尔数之比，表示为

$$k' = \frac{m_s}{n_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = k\frac{V_s}{V_m} = \frac{k}{\beta} \tag{2.6-10}$$

式中，n_s、n_m 分别为组分在固定相和流动相中的质量；V_s、V_m 分别为固定相和流动相的体积；β 为相比（V_m/V_s）。

相比是色谱柱的结构参数之一，定义为柱内流动相与固定相的体积比。其中 V_s 在不同原理的色谱中表示不同的含义，如吸附色谱中表示吸附剂表面积，离子交换色谱中表示离子交换剂的重量或交换容量，凝胶色谱中表示凝胶的孔容。

分配容量与固定相、流动相、温度、柱结构有关，与流动相流速和柱长无关。

在实际工作中，k' 可由被测组分在色谱中的调整保留时间和死时间的比得到

$$k' = \frac{t'_R}{t_M} \tag{2.6-11}$$

(3) 保留值的校正

色谱的热力学因素具体表现为色谱的保留值。也就是说组分的色谱流出的最大点的位置是受热力学因素控制的。在气相色谱和液相色谱中，由于流动相的物态不同，即有气态和液态的差别，造成他们保留体积的特点不同。

1) 气相色谱中保留值的校正　除了在基本术语中已介绍过的保留值外，还有

① 校正保留体积 $V_R^{\ominus}$

$$V_R^{\ominus} = t_R F_c \tag{2.6-12}$$

式中，F_c 为气相色谱流动相的柱内平均体积流速。

将皂膜流量计在柱后测得的流速叫做柱后体积流速 F，对其进行三项校正后，得到柱内平均体积流速 F_c，有

$$F_c = F \times \left(\frac{p_0 - p_W}{p_0}\right) \times \left(\frac{T_c}{T_r}\right) j \tag{2.6-13}$$

式中，$(p_0 - p_W)/p_0$ 为水蒸气压校正项，p_W 为室温下的水的饱和蒸气分压，p_0 为柱后出口压；T_c/T_r 为温度校正项；T_c 为柱温，K，T_r 为室温，K；j 为压力校正殷子或称压缩性校正因子，并有 $j = \frac{3\left[(p_i/p_0)^2 - 1\right]}{2\left[(p_i/p_0)^3 - 1\right]}$；$p_i$ 为柱前压。

对柱后体积流速 F 只进行水蒸气压和温度校正，所得的流速 F_0 称为色谱柱出口处的流动相体积流速，也称为校正体积流速。

$$F_0 = F \times \left(\frac{p_0 - p_W}{p_0}\right) \times \left(\frac{T_c}{T_r}\right) \tag{2.6-14}$$

② 净保留时间 t_N 及净保留体积 V_N　净保留时间指校正气体可压缩性影响后的调整保留时间，有

$$t_N = jt'_R \tag{2.6-15}$$

则

$$V_N = jV'_R = jF_0 t'_R \tag{2.6-16}$$

③ 比保留体积 V_g　气相色谱的比保留体积定义为单位质量固定液由柱温换算到摄氏零度时的净保留体积 V_N，计算公式如下

$$V_g = \frac{V_N}{W_L} \times \frac{273.15}{T_c} = \frac{t_R - t_M}{W_L} \times \frac{273.15}{T_r} \times \frac{P_0 - P_W}{P_0} \times \frac{3}{2}\left[\frac{(P_i/P_0)^2 - 1}{(P_i/P_0)^3 - 1}\right] \times F \tag{2.6-17}$$

式中，W_L 为固定液或吸附剂重量，g。

V_g 值校正了同一种物质在不同固定液重量上引起的保留值差异，并对柱温和压力进行了校正。这样，校正后的 V_g 值仅与固定液的性质有关，因此，V_g 值具有通用性，可用于进行保留值的比对，可以作为文献值用于定性分析。但由于在色谱过程中总是存在着固定液的流失，因此实际测得 V_g 值的精度就显得不够。

2) 液相色谱保留体积　液相色谱的流动相常称为淋洗液或洗脱液，柱内的压力变化对淋洗液的平均体积流速影响很小，可认为柱后流动相的体积流速 F_0 与柱内的平均体积流速 F_c 相等。显然，液相色谱的保留体积 V_R 等于校正保留体积 V_R^0，调整保留体积 V'_R 便是净保留体积 V_N。所以液相色谱中体积保留值只使用保留体积 V_R 和调整保留体积 V'_R。

(4) 相对保留值 $r_{1,2}$

它是指被测组分与标准物的调整保留时间之比，公式为

$$r_{1,2} = \frac{t'_{R1}}{t'_{R2}} = \frac{V'_{R1}}{V'_{R2}} = \frac{V_{g1}}{V_{g2}} = \frac{k'_1}{k'_2} = \frac{k_1}{k_2} \tag{2.6-18}$$

式中，1 表示被测组分；2 表示标准物。

相对保留值也可作为定性分析依据，其优点在于：在相同条件下测得，可使实验条件对保留值的影响被抵消，从而大大地提高了保留值的精度。相邻两组分的相对保留值也可作为色谱系统分离选择性指标。

(5) 保留指数

保留指数又称为柯瓦（Kovúts）指数，在气相色谱中是将两个相邻正构烷烃保留值的对数值的差值定为指数 100，被测得的保留指数即可用下式计算

$$I_x = 100\left(\frac{\lg t'_{Rx} - \lg t'_{Rn}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{Rn}} + n\right) = 100\left(n + \frac{\lg r_{(x,n)}}{\lg r_{(n+1,n)}}\right) \tag{2.6-19}$$

式中，I_x 为待测组分的保留值指数；t'_{Rx} 为被测物的调整保留时间；t'_{Rn}、$t'_{R(n+1)}$ 分别为 n 个碳原子数和 $n+1$ 个碳原子数的正构烷烃的调整保留时间；$r_{(x,n)}$ 为组分 x 与 n 碳正构烷烃的相对保留值；$r_{(n+1,n)}$ 为 $n+1$ 碳正构烷烃与 n 碳正构烷烃的相对保留值；n 为正构烷烃的碳原子数。

从定义可以看出，正构烷烃的保留指数规定为 100 乘碳原子数，被测物的指数可以用内插法来进行计算，计算所得值与文献数据对照即可进行定性。

在液相色谱法中，使用正构烷基苯作为标准化合物。

1.2 色谱分离性能的表述及操作因素

1.2.1 柱效能的指标

1) 理论塔板数 n 及理论塔板高 H　塔板理论将色谱柱比作精馏塔，由一系列连续的塔板组成，每一块塔板的高度

称为塔板高度；组分气体以脉冲（不连续）的方式进入塔板后能在每一块塔板上迅速达到分布平衡，然后进入另一块塔板。各组分在塔板上的分布系数是常数，气体的纵向扩散可以忽略不计。此时，某一组分在色谱柱内两相间进行分布平衡的次数，可以作为评价柱效能的指标。它便是由塔板理论推导得出的理论塔板数。可以推导出理论塔板数计算公式为

$$n = 8\ln2\left(\frac{V_R}{W_{1/2}}\right)^2 = 5.54\left(\frac{V_R}{W_{1/2}}\right)^2 = 5.54\left(\frac{t_R}{W_{1/2}}\right)^2$$

或

$$n = 16\left(\frac{V_R}{W_b}\right)^2 = 16\left(\frac{t_R}{W_b}\right)^2$$

或

$$n = \left(\frac{V_R}{\sigma}\right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 \quad (2.6\text{-}20)$$

每一塔板所占的柱长，称理论塔板高度，简称板高，有

$$H = L/n \quad (2.6\text{-}21)$$

式中，L 为色谱柱长。

2）有效塔板数 n_{eff} 及有效塔板高 H_{eff}　由于保留时间 t_R 中包括了死时间 t_M，而 t_M 又不涉及组分在柱内两相中的分布，因此，提出了把 t_M 扣除的有效塔板数 n_{eff} 和有效塔板高度 H_{eff} 作为柱效能指标更切合实际，其计算公式为

$$n_{eff} = 5.54\left(\frac{t'_R}{W_{1/2}}\right)^2 = \left(\frac{t'_R}{\sigma}\right)^2 = 16\left(\frac{t'_R}{W_b}\right) \quad (2.6\text{-}22)$$

$$H_{eff} = L/n_{eff} \quad (2.6\text{-}23)$$

并有

$$n_{eff} = n\left(\frac{k'}{1+k'}\right)^2 \quad (2.6\text{-}24)$$

1.2.2　总分离效能指标

1）分离度　对于两个组分间的色谱峰的分离情况，可用分离度 R 这一指标来衡量。

分离度是指相邻两组分色谱峰的保留值之差与其各自峰底宽总和之半的比值。表达为

$$R = \frac{t_{R2} - t_{R1}}{(W_{b1} + W_{b2})/2} = \frac{2(t_{R2} - t_{R1})}{1.699(W_{1/2(1)} + W_{1/2(2)})} \quad (2.6\text{-}25)$$

分离度是柱效能、柱选择性影响的总和，它定量地描述了混合物中相邻两组分实际分离的程度，因而，可用作色谱柱的总分离效能指标。

理论上可以证明，对于服从正态分布的等高的相邻两色谱峰，当 $R=1$ 时，分离程度可达98%，可认为已定量分离；$R=1.5$ 时，可认为已达完全分离。分离度 R 是衡量两组分分离的重要指标。

2）有效塔板数与分离度的关系　如令相邻两色谱峰的峰底宽相等，即 $W_{b1}=W_{b2}$，则有效塔板数 n_{eff} 和 R 的关系由式（2.6-22）及式（2.6-25）导出

$$n_{eff} = 16\left(\frac{t'_{R2}R}{t'_{R2} - t'_{R1}}\right)^2 = 16R^2\left(\frac{t'_{R2}}{t'_{R2} - t'_{R1}}\right)^2 = 16R^2\left(\frac{r_{2,1}}{r_{2,1} - 1}\right)^2 \quad (2.6\text{-}26)$$

式中，$r_{2,1}$ 为两组分的相对保留值，也即组分的相对挥发度，又称为分离因子，记为 α。

3）基本分离方程表达式　基本分离方程表达了理论塔板数 n、分离因子 α、分配比 k' 这三个色谱参数与分离度之间的关系，可将 n 与 n_{eff} 间的关系式代入式（2.6-26）得到

$$R = \frac{\sqrt{n}}{4}\left(\frac{\alpha_{2.1} - 1}{\alpha_{2.1}}\right) \times \left(\frac{k'_2}{1 + k'_2}\right) \quad (2.6\text{-}27)$$

式中，$\alpha_{2.1} = k'_2/k'_1$，等式右边 $\sqrt{n}$ 称为动力学因素，$(\alpha_{2.1}-1)/\alpha_{2.1}$ 称为热力学因素，$k'_2/(1+k'_2)$ 称为容量因素。

1.2.3　色谱分离的操作因素

色谱速率理论的发展，揭示了色谱过程的动力学影响因素。被分析组分在连续通过色谱柱时，体系处于非平衡状态。色谱峰的展宽与载气的流速、组分分子的微观运动、固定相的填充状况等因素有关。

1）范氏方程　范·第姆特（Van Deemter）研究了填充色谱柱的动力学影响因素，沿用了塔板高度这一概念来表述影响，提出了范氏方程式

$$H = A + B/u + Cu$$

或

$$H = A + B/u + (C_m + C_s)u \quad (2.6\text{-}28)$$

式中，u 为柱温柱压下的流动相平均线速度；A 为涡流扩散项因素；B/u 为纵向分子扩散项因素；Cu 为传质阻力项因素；C_m、C_s 为依次为流动相和固定相传质项系数。

对不同类型的色谱，方程式中 A、B、C 系数所包含的具体因素及其大小是不相同的。

2）吉氏方程　吉丁斯（Giddings）在随后的研究中，发现范氏方程中的影响板高的各项因素并不是独立的，提出了吉氏方程，有

$$H = B/u + C_s u + \left(\frac{1}{A} + \frac{1}{C_m u}\right)^{-1}$$

或

$$H = B/u + C_s u + A' \quad (2.6\text{-}29)$$

此式又称速率理论偶合方程，偶合项 A' 是由于分子运动路径变化，流动相的传质因素与涡流扩散因素相互影响的结果。

3）戈雷方程　对于毛细管空心柱，色谱柱内因无充填物，涡流扩散项因素已不再存在，范氏方程式变成

$$H = B/u + C_m u + C_s u \quad (2.6\text{-}30)$$

这便是戈雷（Golay）方程。式中 B、C_m、C_s 的具体内容与填充柱有所不同。

4）色谱分离条件的选择　色谱分离条件的选择将影响色谱柱的总分离效能，它需要考虑热力学因素及动力学因素，包括与色谱柱、固定相、流动相、温度、进样等有关的因素。

范氏方程和吉氏方程从动力学角度较好地解释了影响板高的各种因素。在不同的色谱方法中，各种因素的具体表现及影响的程度是不同的。在气相色谱中，色谱柱填充的均匀程度、填充物颗粒大小、流动相流速及类型、固定相液膜的厚度等，都应根据不同的分析对象及要求作出选择。在液相色谱中，涡流扩散项和传质阻力项对板高的影响是主要的，要提高液相色谱的柱效，必须选择粒径较小的载体，并注意填充的均匀性；选择粘度低的流动相，适当提高分离温度，降低流动相的流速等因素。

总之，选择合适的色谱分离条件，应在色谱总分离方程及速率理论指导下，通过实验来决定。

1.3　色谱定性分析及定量分析

1.3.1　定性分析

（1）利用保留值的定性分析方法

利用保留值进行定性是色谱定性分析最基本的方法，它是依据不同物质在一定色谱条件下有着不同的热力学性质，表现在色谱图上即是保留值的差异。由于不同组分在相同色谱条件下往往具有近似或甚至相同的保留值，因此，这种方法实际上存在着一定的局限性。

1）利用标准物质的保留值进行对照分析　在被测各组分化合物的色谱峰能够分离的条件下，将所测得的各个色谱峰保留值，与各组分的纯物质的混合物在同一色谱条件测得的保留值进行比较，如相同则可认为它们是同一物质。该方法的可靠性往往很差，通常还应采取双柱、多柱或改变柱温等方法来测定其保留值。



2) 根据相对保留值进行定性 由于保留值受柱温、柱长、固定相含量等一系列因素的影响，使用时不方便。用相对保留值定性时，只需控制柱温，而与其它的操作条件无关，但要有合适的基准物质。在气相色谱中，基准物质常在苯、正丁烷、对二甲苯、甲乙酮、环已烷等物质中选择。

3) 利用文献保留值进行定性 根据文献的保留值，对未知试样组分的保留值进行对照，也是色谱分析常用的定性分析方法。其中最常用的有文献记载的相对保留值 r 和保留指数 I。

由于在较小范围内，在同一色谱柱上，保留指数是与柱温呈线性关系的，因此还可以用内插法求得不同柱温下的保留指数，预测各组分的流出顺序。

(2) 利用与其他仪器联用的方法

将色谱仪安装上分离出试样组分的收集系统，分离获得的纯组分再用红外光谱、质谱、核磁共振、元素分析、官能团定性反应等手段进行鉴定。

1.3.2 色谱定量分析

(1) 色谱的定量关系式及色谱峰的测量

经色谱柱分离后的各组分，按其特性及含量由色谱检测器转化为相应的电信号，即响应值，获得色谱流出曲线上各组分的色谱峰。检测器的响应表明，一定浓度或一定含量的组分物质进入检测器后，就产生一定的线性响应的信号（峰高或面积)。因此色谱定量分析的依据就是在一定条件下测得的色谱峰高或峰面积与被测组分的质量或浓度成正比，即

$$W_i = f'_i A_i \tag{2.6-31}$$

式中，W_i 为被测组分 i 的量；f'_i 为比例系数，称为定量校正因子；A_i 为被测组分的峰面积。

在测量组分的浓度变化范围内，当峰的半峰宽不受浓度影响时，式 (2.6-31) 中的峰面积可用峰高 h 来代替。色谱峰高即峰顶点到基线的距离。

色谱峰面积的测量可用手工测量与电子仪器测量两种方法。随着计算机技术的发展，现代色谱仪器都采用色谱专用的微处理机或联用通用微型计算机及色谱软件包，自动记录、储存色谱参数，包括峰高、峰面积，并进行数据处理、定量运算，打印出分析结果，操作已十分简便。

(2) 色谱定量的校准方法

1) 定量校正因子 不同的物质有着不同的定量校正因子 f'_i。它的定义是单位峰面积（或峰高）所代表的物质的量。这个量可以是质量，也可以是摩尔或气体体积。

在实际工作中常使用相对定量校正因子 f_i。它的定义是试样中某组分的定量校正因子与一标准物的定量校正因子之比。当进入检测器的量用质量表示时，称相对质量校正因子 $f_{i(m)}$；用摩尔或体积表示，则称相对摩尔校正因子 $f_{i(M)}$ 或相对体积校正因子 $f_{i(V)}$。气相色谱中常用的标准物质是苯（用于热导池检测器）和正庚烷（用于火焰离子检测器)。

气相色谱中，同一种检测器，相对校正因子在不同实验室具有一定通用性。色谱的专业文献中列有许多化合物的校正因子，需要时可以查阅，但应注意检测器的类型要一致，表 2.6-1 给出了一些化合物的气相色谱相对定量校正因子。

液相色谱的分离条件和检测器结构对相对定量校正因子影响很大，故其通用性差。一般都在试样的色谱条件下，测定校正因子后再使用。

表 2.6-1 一些化合物的气相色谱相对定量校正因子

化合物	沸点/℃	分子量	热导池检测器		氢火焰离子检测器
			f_M	f_m	f_m
甲烷	-160	16	2.80	0.45	1.03
乙烷	-89	30	1.96	0.59	1.03
丙烷	-42	44	1.55	0.68	1.02
丁烷	-0.5	58	1.18	0.68	0.91
已烷	68	86	0.80	0.70	0.97
庚烷	98	100	0.70	0.70	1.00①
乙烯	-104	28	2.08	0.59	0.98
丙烯	-48	42	1.55	0.63	—
苯	80	78	1.00①	0.78	0.89
甲苯	110	92	0.86	0.79	0.94
乙苯	136	106	0.78	0.82	0.97
间-二甲苯	139	106	0.76	0.81	0.96
对-二甲苯	138	106	0.76	0.81	1.00
邻-二甲苯	144	106	0.79	0.84	0.98
环已烷	81	84	0.88	0.74	0.99
甲醇	65	32	1.82	0.58	4.35
乙醇	78	46	1.39	0.64	2.18
丙酮	56	58	1.16	0.68	2.04
乙醛	21	44	1.54	0.68	—
乙酸乙酯	77	88	0.9	0.79	—
水	100	18	3.03	0.55	—

① 为标准物质。

2) 响应灵敏度 响应灵敏度又称响应值 S_i。与定量校正因子及相对定量校正因子相对应，有响应灵敏度和相对响应灵敏度。计量单位相同时，它与相对定量校正因子互为倒数。大量的实验表明，同一物质在不同检测器上灵敏度不同，同一检测器对不同物质有着不同的响应。

3) 校准方法

① 外标法 根据标准物的已知浓度标样的个数不同，外标法分单点校准外标法或校准曲线法。校准曲线法是色谱定量分析中最常用的校准方法。它用待测组分 i 的纯样品配成一系列不同浓度的标准溶液。取一定体积量进样后，记录不同浓度的色谱流出曲线，用峰面积 A_i 对被测纯样品浓度 c_i 作图，得到标准曲线，或拟合出线性方程。在相同色谱条件下，测得未知试样中该组分的峰面积，在标准曲线或线性方程上，即可求得未知试样中该组分的浓度。

② 内标法 内标标准曲线法是选择一内标物质 s，以相同的浓度 c_s 加入到 i 组分系列浓度 c_i 的标准溶液和被测试样溶液中，测定 s 与 i 的色谱面积 A_s、A_i，并用 A_i/A_s 对 c_i 做图，得内标标准曲线，或拟合出线性方程。再由测得的 s 与未知试样组分 i 的色谱峰面积 A_s、A_{ix}，用 A_{ix}/A_s 在内标标准曲线或线性方程上，求得未知样中 i 组分的含量。由式 (2.6-31) 得

$$\frac{A_i}{A_s} = \frac{f'_s c_i}{f'_i c_s} = kc_i \tag{2.6-32}$$

标准曲线的斜率有 $k = f'_s/(f'_i c_s)$。此法不必测出校正因子，也不需严格定量进样，适合于液体试样的常规分析。

需要注意的是，内标物的选择必须满足：a. 试样中不含有该物质，b. 内标物色谱峰的位置应在各待测组分之间或与之相近，c. 与试样能互溶并无化学反应，d. 内标物峰



面积不应与待测组分相差太大。

③ 归一化法　以上两种定量校准方法适用于试样中各组分不是全部出色谱峰的情况。如试样中所有 n 个组分都能产生色谱峰，则可按归一化方法计算各组分的含量 x_i，计算公式如下

$$x_i = \frac{A_i f_i}{\sum_{i=1}^{n} A_i f_i} \times 100\% \qquad (2.6\text{-}33)$$

式中，A_i 为组分 i 的峰面积；f_i 为组分 i 的相对定量校正因子。可从文献中查得，也可用实验测得，可以是 f_m、f_M 或 f_v，此时 x_i 即是相应的质量、摩尔与体积百分数。

对于较狭窄的色谱峰或峰宽基本相同的色谱峰，可用峰高代替面积进行归一化定量。

1.4　气相色谱法

气相色谱法（GC）是分析测量低沸点有机化合物及永久性气体的有力武器。

1.4.1　仪器

根据气相色谱的流程，气相色谱仪可分成载气系统、进样器、色谱柱系统、检测器、记录系统五部分。

作为流动相的载气，对色谱柱、固定相及被测物必须是惰性的，常用的载气有氮气和氢气，也使用氦气。载气流速的大小和稳定性对色谱分析结果有很大的影响。

气体试样可用六通阀进样，进样量一般为 0.001 ~ 1 mL；液体试样可用注射器进样，通常是几微升；固体试样可配制成一定浓度的溶液进样，但溶剂应对测定无干扰。试样通过与进样器相连的气化室进入色谱柱系统。气化室经升温控温装置加热后控制在合适的温度，它能使液体试样迅速气化。要求气化室具有大的热容量，不应有催化效应，以确保试样瞬间气化而又不分解。通常气化室的温度要比色谱柱温高 10 ~ 50℃，可根据试样的沸点来确定。

色谱柱是气相色谱仪的核心部件，用以完成色谱分离过程。常用色谱柱分成填充柱和毛细管空心柱两大类。填充柱常用不锈钢制成盘管状，也有用玻璃材料制成的，管内填充固体固定相或涂有固定液的担体。毛细管空心柱常用的材料是弹性石英材料，空心内壁涂有固定液，也可用不锈钢等材料。不论用什么材料，它们都必须是惰性的。常用填充柱的内径为 2 ~ 4 mm，长度达数米。毛细管空心柱内径则在 0.1 ~ 0.5 mm 左右，长度可达数十米。色谱柱置于色谱仪的柱室内，柱室内的温度可以调节，以保持柱恒温或程序升温，恒温温度波动要求控制在 ± 0.1℃。

检测器也是色谱仪的关键部件。常用的有热导检测器和氢火焰离子化检测器等。

色谱图由记录仪记录。目前采用积分仪或计算机来进行信号的采集以及存储也很普遍。近期发展的色谱仪，通常使用计算机来控制操作条件，并带有智能软件。

毛细管柱气相色谱仪和填充柱气相色谱仪的基本结构基本相同。但由于前者使用了高效分离的毛细管柱，故在色谱柱和柱室结构上有所不同。在毛细管柱前安装的是可以进行分流的进样器，柱后还加上了尾吹气路。毛细管柱的柱容量很小，因此它要求瞬间微量进样，进样器的质量以及进样技术的好坏就直接影响到分离测定的结果。除色谱柱室的特殊要求外，毛细管柱色谱仪还应具有高灵敏度、快响应的检测器。

1.4.2　气相色谱的色谱柱

色谱柱用作充填或支持固定相。不同类型的气相色谱，使用不同的固定相。气液色谱填充柱的固定相由载体和固定液组成，气固色谱填充柱的固定相是吸附剂，而毛细管空心柱则是内壁涂布固定液。

（1）载体

在气液色谱中，进入色谱柱的气态组分在气液两相间进行分配，其中的液相是固定液。填充柱内的固定液均匀地涂布在支持物的表面，这种为固定液提供一个大表面的惰性支持物，称为载体，也称为担体。

载体大多为多孔性的固体颗粒。其表面是化学惰性的，比表面积较大，孔径分布均匀，粒度均匀、细小，有一定的机械强度，热稳定性好。

气液色谱中广泛采用硅藻土型载体，可分为白色载体和红色载体两种，经酸碱洗、硅烷化和釉化等处理后使用。此外，还使用玻璃微球载体、有机氟载体、高分子多孔微球载体等一类非硅藻土型的载体。这类载体一般应用在特殊分析上。

通常载体的选择，要结合固定液的因素综合考虑。表 2.6-2 给出了硅藻土载体选择的参考表。

（2）气液色谱固定液

1）常用固定液　固定液是一种高沸点的有机物，它被均匀地涂布在载体表面或毛细管柱内表面形成液膜。组分在气液两相间的分配是在液膜与流动相气体的界面进行的，因此选择合适的固定液是物质能否有效分离的一个重要因素。

固定液对被分离物质的选择性和溶解度取决于两者分子间的相互作用力，包括有色散力、诱导力、静电力和氢键作用力等。并用相对极性的概念来描述固定液的分离特性，可用麦氏常数来衡量。常用固定液见表 2.6-3。

表 2.6-2　硅藻土载体选择参考表

试样	固定液	载体	说明	载体主要品种
非极性	非极性	白色或红色载体	不需改性处理	红色：201，202，6201，釉化 301 及 302（国产），C－22（美国），Chromosorb P（美国） 白色：101，102，釉化 303 及 304（国产），Chromosorb A、G、R、W（美国）等
	弱极性、极性	酸洗载体		
	含量 < 5% 的非极性、弱极性或极性	硅烷化载体		
极性	非极性	酸碱洗或硅烷载体	酸性试样一般选用酸洗载体，碱性试样一般选用碱洗载体	
	弱极性、极性	酸洗载体		
	含量 < 5% 的非极性、弱极性或极性	硅烷化载体		

表 2.6-3 常用固定液的麦氏常数

固定液	典型型号	麦氏常数					平均极性	总极性，ΣΔI	最高使用温度/℃
		苯	1-丁醇	2-戊酮	1-硝基丙烷	吡啶			
		X′	Y′	Z′	U′	S′			
角鲨烷	SQ	0	0	0	0	0	0	0	100
甲基硅橡胶	SE－30	15	53	44	64	41	43	217	300
苯基（10%）甲基聚硅氧烷	OV－3	44	86	81	124	88	85	423	350
苯基（20%）甲基聚硅氧烷	OV－7	69	113	111	171	128	118	592	350
苯基（50%）甲基聚硅氧烷	DC－710	107	149	153	228	190	165	827	225
苯基（60%）甲基聚硅氧烷	OV－22	160	188	191	283	253	219	1075	350
三氟丙基（50%）甲基聚硅氧烷	QF－1	144	233	355	463	305	300	1 500	250
氰乙基（25%）甲基硅橡胶	XE－60	204	381	340	493	367	357	1 785	250
聚乙二醇－20000	PEG－20M	322	536	368	572	510	462	2 308	225
己二酸二乙二醇聚酯	DEGA	378	603	460	665	658	553	2 764	200
丁二酸二乙二醇聚酯	DEGS	492	733	581	833	791	686	3 504	200
三（2－氰乙氧基）丙烷	TCEP	593	875	752	1 028	915	829	4 145	175

2）固定液的选择 如何选择固定液，目前还没有严格的规律可循，一般用“相似相溶”原则进行选择是有实际意义的，其办法如下。

① 分离非极性物质，一般选用非极性固定液。此时组分与固定液间的作用力为色散力，主要是按组分沸点顺序来分离，沸点低的先流出。对于同系物则按碳数顺序分离，低分子量组分先流出。

② 分离极性物质，选择极性固定液。中等极性试样，一般可选择中等极性固定液，强极性试样可选择强极性固定液。组分主要按极性顺序分离，极性小的先流出，极性大的后流出。但中等极性固定液由于极性不强，组分和固定液分子间既有诱导力，又有色散力，所以一般没有特殊选择性，使用范围很广。当色散力起主导作用时，组分就基本上按沸点顺序分离，低沸点的先流出，在同沸点时，极性组分将后流出。

③ 分离极性和非极性混合物，一般可选用极性固定液，此时组分按极性顺序流出。如果选择的是非极性固定液，此时就与中等极性固定液相类似，组分基本上按沸点顺序分离，同沸点的极性组分后流出。

④ 分离能形成氢键的试样，可选用强极性或氢键型固定液，按形成氢键能力大小的顺序分离，不易形成氢键的将先流出。

在实际工作中，因素比较复杂。在对试样不够了解的情况下，一种简便而实用的方法是在表 2.6-3 的 12 种固定液中选择四种（SE－30、DC－710、PEG－20M、DEGS），以适当的操作条件进行色谱初步分离，根据分离效果，按表 2.6-3 的极性顺序作出调整或更换。

3）手性试剂与手性固定相 20 世纪 80 年代发展了用色谱法分离对映异构体，使用手性试剂或手性固定相。目前气相色谱中使用的手性固定相主要有三类：①氢键型手性固定相，如氨基衍生物。它用于分离氨基酸、羟基酸、羧酸、醇、胺、内酯、内酰胺等化合物的对映体。②形成包合物的手性固定相。如 α－，β－和 γ－环糊精的烷基化或酰基化衍生物，用于拆分各种手性对映体；而冠醚类固定液主要用于位置异构体。③金属配体交换手性固定相。如一些金属（Eu、Rh、Ni、Mn、Cu 等）离子与手性试剂（樟脑酸衍生物，水杨酸与手性胺形成的西佛碱等）形成的配位化合物，用于分离烯烃、环酮、醇、胺、氨基酸、羟基酸等对映体。

（3）气固色谱固定相

气固色谱常用的固定相是吸附剂。在分离永久性气体及气态烃类时，利用吸附剂对气体的吸附性能的差别，即可取得不同的保留值，获得较好的分离效果。常用的气固色谱吸附剂见表 2.6-4。

分子筛是强极性吸附剂，适合于分析永久性气体及烃类，它的分离效果还与其孔径的尺寸有关。氧化铝适用于分析低级烃类，缺点是在含水量低时色谱峰有严重的拖尾现象。硅胶的分离性能也与其孔径尺寸有关，一般用于分析低级烃和永久性气体，但有时显示严重拖尾的色谱峰，其中以多孔硅胶的性能最好。石墨化炭黑可用于分析芳烃、卤化烃及含氧化合物。

表 2.6-4 常用的气固色谱吸附剂

吸附剂	主要化学成分	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	最高使用温度/℃	性质	说 明
分子筛	$x(MO) \cdot y(Al_2O_3) \cdot z(SiO_2)\ nH_2O$	500～1 000	400	极性	特别适用于永久性气体和惰性气体的分离
氧化铝	Al_2O_3	100～300	500（随活化温度而定，可大于 500）	弱极性	主要用于分离烃类及有机异机构物，在低温下可分离氢的同位素

续表 2.6-4

吸附剂	主要化学成分	比表面积 $/m^2 \cdot g^{-1}$	最高使用温度 /℃	性质	说　明
硅胶	$SiO_2 \cdot xH_2O$	500 ~ 700	500	极性	分离永久性气体及低级烃
活性炭（炭黑）	C	300 ~ 500	小于 300	非极性	分离永久性气体及低沸点烃类，不适合分离极性化合
石墨化炭黑	C	≤100	大于 500	非极性	分离气体及烃类，也适合高沸点有机化合物

吸附剂只是一类气固色谱的固定相，此外，还有如键合固定相、高分子多孔微球等，它们的分离机制并不是吸附，而是“相似相溶”，适用于有机物中痕量水分的分析，也可用于多元醇、脂肪酸、腈类等的分析。

(4) 毛细管色谱柱

1) 类型　毛细管柱可以分为填充柱和开管柱两大类。填充毛细管柱除了柱内径小，装柱技术特殊外，其余与一般填充柱没有什么区别，目前使用不多。开管柱是指管内不装载体，为空心管，仅在管内壁上涂渍固定液或吸附剂。根据它们涂渍方法的不同，开管毛细管柱可以分为以下几类。

① 涂壁开管柱（WCOT）　管内经预处理后将固定液直接涂渍在内壁上。

② 多孔层开管柱（PLOT）　内壁上仅涂一层多孔性吸附剂微粒，因此是毛细管气固色谱柱。

③ 载体涂渍开管柱（SCOT）　内壁上先涂一层载体，在载体上再涂渍固定液。由于有载体，固定液膜可以较厚，柱容量也较大。

④ 交联开管柱　采用交联引发剂，将固定液在高温下交联到内壁上。其特点是热稳定性高、耐溶剂性能好，是目前发展迅速的一种毛细管柱。

⑤ 键合开管柱　将固定液用化学键合的方法键合到经表面处理的内壁上。其优点是热稳定性很好。

2) 特点　开管毛细管柱色谱与一般填充柱色谱在分离原理上是完全相同的，这不仅反映在理论塔板数的计算上，而且也反映在速率理论的模型上。此外，两者使用的固定液及其选择原则也是相同的。

开管毛细管柱与一般填充柱的主要区别在于：它的柱内径要小得多，通常小于 1 mm；色谱柱的制备技术也完全不同；另外柱本身的材料也有所不同，它普遍使用的是石英弹性毛细管；此外，它具有普通填充柱高得多的柱效，因此在实际工作中应用更为广泛。表 2.6-5 给出了毛细管柱与填充柱的比较。

表 2.6-5　毛细管柱与填充柱的比较

项目	填充柱	WCOT	SCOT
柱长/m	1 ~ 5	10 ~ 150	10 ~ 100
柱内径/mm	2 ~ 6	0.1 ~ 0.5	0.5 ~ 0.8
液膜厚度/μm	10	0.1 ~ 1	0.8 ~ 2
试样容量/μg	10 ~ 1 000	0.1 ~ 5	1 ~ 50
最小板高/mm	0.5 ~ 2	0.1 ~ 2	0.2 ~ 2
载气最佳平均线速$/cm \cdot s^{-1}$	5 ~ 20	10 ~ 100	20 ~ 160
相比	4 ~ 40	100 ~ 1 500	50 ~ 300

1.4.3　气相色谱的检测器

气相色谱检测器是一种能把载气中各分离组分的浓度或质量变化转换成易于测量的电信号的装置。根据检测器检测对象的响应特点的不同，可以将检测器分为浓度型检测器和质量型检测器两大类。

(1) 浓度型检测器

浓度型检测器是指在给定的色谱条件下，进入检测器的载气中某组分浓度发生瞬间变化时，给出相应的信号变化，信号强度与组分的浓度成正比。如热导检测器、电子捕获检测器等。

1) 热导检测器　热导检测器（TCD）是依据不同物质具有不同的导热能力，以及金属热丝（或热敏电阻）具有电阻温度系数，测量由组分与载气的热导率不同引起金属丝电阻变化，使电信号改变这一原理制成的。其结构简单、稳定性好、线性范围宽、通用性强，能检测 10^{-6} 级的低含量组分，应用普遍。一些气体和蒸气的热导率见表 2.6-6。

表 2.6-6　一些气体和蒸气在 100℃时的热导率

化合物	热导率 λ $/10^{-4}$ J $(cm \cdot s \cdot ℃)^{-1}$	化合物	热导率 λ $/10^{-4}$ J $(cm \cdot s \cdot ℃)^{-1}$
空气	3.14	正丁烷	2.34
氢	22.36	异丁烷	2.43
氦	17.42	正已烷	2.09
氧	3.18	环已烷	1.80
氮	3.14	乙烯	3.10
氩	2.18	乙炔	2.85
一氧化碳	3.01	苯	1.84
二氧化碳	2.22	甲醇	2.30
氨	3.27	乙醇	2.22
甲烷	4.56	丙酮	1.76
乙烷	3.06	乙酸乙酯	1.72
丙烷	2.64	四氯化碳	0.92

2) 电子捕获检测器　电子捕获检测器（ECD）只是对含有卤素、硫、磷、氮、氰等电负性物质有响应的高灵敏度的离子化检测器。检测器内置的 β 放射源将载气电离，产生正离子和低能量电子，组分的电负性分子捕获电子，使基流下降，产生测量信号。待测物的电负性越强，被检测的灵敏度也就越高，见表 2.6-7。该检测器被广泛应用在医学、药物学、残留农药以及大气、水质等环保分析。缺点是线性范围较窄（仅 10^3），重现性也较差。

表 2.6-7　常见电负性物质的 ECD 上的敏感度

化合物	检出限$/g \cdot s^{-1}$	化合物	检出限$/g \cdot s^{-1}$
四氯化碳	1×10^{-14}	六氟化硫	1×10^{-14}
氯仿	3×10^{-13}	丙体 666	1×10^{-14}
艾氏剂	3×10^{-14}	全氟异丁烯	0.1 ppb 级
四乙基铅	3.7×10^{-14} mol/s		



(2) 质量型检测器

质量型检测器是指在给定的色谱条件下，载气中某组分进入检测器的质量速度发生变化时，给出相应的信号变化，信号强度与单位时间内进入检测器中的组分的质量成正比。在色谱流出曲线上峰面积与流速无关。这类检测器有氢火焰离子化检测器、火焰光度检测器等。

1) 氢火焰离子化检测器　氢火焰离子化检测器（FID）是利用有机物在氢气－空气火焰中的离子化反应产生离子，在外加电场的作用下离子作定向运动形成离子流，测量离子流的强度，即可对该组分进行检测。这种检测器灵敏度高、响应快、死体积小、线性范围宽，它也是目前应用最广泛的一种检测器。

氢火焰离子化检测器只对碳有机物有信号，主要用于有机物检测；对永久性气体、水、CO、CO_2、氮的氧化物、硫化氢、二硫化碳、四氯化碳、甲酸等无响应；对含硫、卤素、氧、氮、磷的有机化合物响应很小，或无响应。

2) 火焰光度检测器　火焰光度检测器（FPD）对硫、磷化合物有高选择性和高灵敏度，又称硫磷检测器。其实是一简单的分子发射光谱仪，检测的是硫磷组分在氢火焰中激发后所发射的特征分子光谱。由于它的灵敏度高，因此可应用于农药残留量的检测和环境监测。

各种检测器的性能比较见表 2.6-8。

表 2.6-8　气相色谱检测器的性能比较

检测器	灵敏度	检出限	线性范围	适用范围
TCD	1×10^4 mV·mL/mg（苯）	2×10^{-9} g/mL	10^5	通用
FID	1×10^{-2} A·s/g（苯）	2×10^{-12} g/s	$10^7\sim10^8$	有机物
ECD	800 A·mL/g	2×10^{-14} g/mL（丙体666）	$10^2\sim10$	卤、氧、氮化合物
FDP	400 C/g（甲基1605）	1×10^{-12} g/s	10^4	硫、磷化合物

1.5 高效液相色谱法

1.5.1 高效液相色谱仪

(1) 仪器的主要结构

高效液相色谱仪由高压输液、进样、分离和检测等四个主要系统构成，示意图见图 2.6-2。

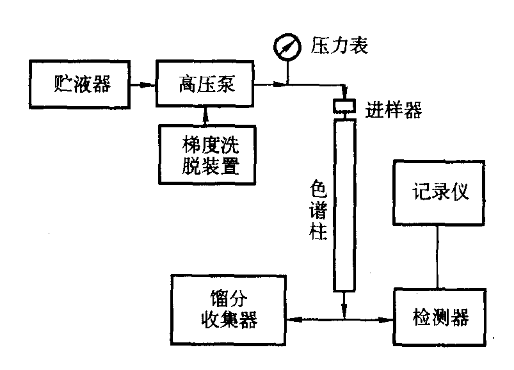


图 2.6-2　高效液相色谱仪结构示意图

1) 高压输液及进样系统　高压输液系统除了主要部件高压泵之外，还包括一些辅助的装置，如流动相贮液槽、脱气装置、梯度淋洗装置等。为了除去流动相中溶解的气体（O_2 和 N_2），贮液槽通常带有使用真空泵的脱气装置。梯度淋洗装置的作用是让流动相的组成随时间而改变，以调节流动相的极性、离子强度或 pH，使试样组分的相对保留值得以改变，从而提高分离效率。梯度淋洗有两种方式：一种称低压梯度，指常压下溶剂按一定比例混合后再由高压泵输入柱，又称外梯度；另一种称高压梯度，指先用高压泵将各溶剂输入混合器混合溶剂，再送入色谱柱，也称为内梯度。

高压泵的输出压力一般在 15～50 MPa，流速在0.01～10 mL/min左右。对高压泵的要求是流速恒定，无脉动，流量可以调节。常用的高压泵有往复泵、柱塞泵等。

进样系统如同气相色谱一样，通常有两种，一种是使用注射器；另一种是六通阀手动或自动进样，在定量管里充满试样，然后通过切换阀进样。

2) 色谱柱　色谱柱是高效液相色谱仪的核心部件。柱长一般在 10～50 cm，内径 2～5 mm，制备用的色谱柱内径可达 25 mm。用不锈钢或硬质玻璃制成直形柱管，使用玻璃柱要注意它的耐压强度。色谱柱的两端装有烧结不锈钢或多孔聚四氟乙烯过滤片。在色谱柱前通常还配有前置柱，柱内的填充物和分析柱相同，但粒度较大，以除去流动相中的杂质，来避免分析柱被玷污；同时又可使流动相预先被前置柱中的固定液所饱和，减少色谱柱内固定液的流失。

3) 检测系统　高效液相色谱仪对检测器的要求与气相色谱仪完全相同，其中主要是死体积要小、噪声要小、基线要稳、灵敏度要高。应用最广泛的是紫外光度检测器和示差折光检测器，另外荧光光度也是一种高灵敏度的、选择性强的检测器。常用的检测器及其性能的介绍见表 2.6-9。

表 2.6-9　高效液相色谱仪常用的检测器

检测器	类型	最高灵敏度	温度影响	流速影响	用于梯度淋洗
紫外光度（UV）	选择性	5×10^{-10} g/mL	稍许	无	可
示差折光（RI）	通用性	5×10^{-7} g/mL	有	无	不可
荧光（FD）	选择性	$10^{-9}\sim10^{-12}$ g/mL	稍许	无	可
红外吸收（IR）	选择性	10^{-7} g/mL	稍许	无	可
极谱	选择性	$10^{-9}\sim10^{-10}$ g/mL	有	有	困难
电导	选择性	10^{-9} g/mL	有	有	不可
质谱	通用性	约 10^{-8} g/mL		无	可

此外，高效液相色谱与质谱联用（HPLC/MS），也可认为质谱是高效液相色谱的检测器。20 世纪 80 年代，HPLC/MS 进入实用阶段。最初使用的是直接导入式接口，20 世纪 70 年代中期设计了传送带式接口，80 年代出现热喷雾接口。近期又发展了电喷雾电离（ESI）及大气压化学电离（APCI）接口，是一项非常实用、高效的“软”电离技术。

(2) 固定相和流动相

1) 固定相　高效液相色谱柱的固相填料可按材料、性质及形状进行分类。

① 按固相材料的刚性程度，可以分为以硅胶为基体的



刚性固体，及由聚苯乙烯与二乙烯基苯交联而成（略具弹性的多孔颗粒）的硬质凝胶两类。前者用于任何一种液相色谱方法，可以作为液固色谱的固定相，也可以作为液液色谱的担体，还可以用于化学键合相色谱的基质材料等，是一种应用最多的固定相填料。后一类固定相只应用在离子交换色谱和凝胶色谱中。

② 按固相填料的疏松程度，可以分为薄壳型微珠载体和全多孔型载体。

薄壳型微珠载体是在玻璃珠上沉积一层多孔硅胶或多孔氧化铝或分子筛等活性材料，形成壳型结构，也称为表面多孔型载体。特点是：a）多孔层厚度小、孔浅、柱效高；b）分配过程在载体表面进行，出峰快；c）颗粒大，装柱容易，较适合常规分析。但它的最大允许进样量因表面积较小而受到限制。

全多孔型载体是用硅胶、氧化铝或硅藻土的微粒凝聚而成。其特点是颗粒较细，整个微粒全部是多孔性物质，表面积大，负荷量大；由于组分进入颗粒内部，所以会引起峰加宽和拖尾现象，颗粒形状不均匀，柱效没有均匀的球形高；由于颗粒细，孔小浅，传质速度快，仍能实现高速、高效，适合于复杂混合物分离和痕量分析。5 μm 和 10 μm 的全多孔型微粒硅胶应用广泛，筛分范围在 ± 2 μm，也称为“堆积硅珠”。

③ 按固定相的几何形状，可以分为球形和无定形两类。

球形载体的渗透性约是无定形载体的两倍。球形载体的柱效要比无定形的高。

对液液色谱来说，固定相由固定液和载体构成，其表面积的大小决定了涂渍固定液的多少。可供选择的固定液很多，但许多固定液常被溶剂流动相所溶解，因此具有实用价值的固定液并不多。由于在液液色谱中流动相也影响分配，因此，常用的固定液只有不同极性的几种即可，如非极性的角鲨烷，中等极性的聚乙二醇 – 400 和强极性的 β、β′ – 氧二丙腈等。

20 世纪 60 年代末发展的化学键合固定相，是通过化学键的方式把有机分子结合到载体表面，形成一种新型固定相，它可以避免因机械涂布固定液，在色谱分离中使固定液流失的缺陷。

2）流动相　与气相色谱比较，液相色谱中可供选择的流动相溶剂要多得多，不仅使用纯溶剂，而且还可使用混合溶剂。因此流动相的性质、组成对柱效、选择性及容量因子值的影响很大，通过改善溶剂的性质及组成，可提高高效液相色谱法的分离度及分析速度。正确选择流动相将直接影响到组分的分离度。

流动相溶剂应满足以下要求。

① 合适的溶剂的溶解力与分离组分性能。对于待测试样，流动相溶剂必须有良好的选择性和合适的极性，同时要有一定的溶解能力，且对固定液的溶解度尽可能小。

② 溶剂的化学稳定性要好。与固定相和被测组分不发生化学反应。

③ 流动相溶剂必须与检测器性能相匹配。例如使用紫外吸收检测器时，溶剂必须在所使用的紫外辐射的波长下是透明的，而且不应含有任何有紫外吸收的杂质。又如使用示差折光检测器时，选择的溶剂与组分的折光率应有尽可能大的差别。使用电化学检测器时，溶剂在电极表面应呈“电化学”惰性。

④ 溶剂的纯度要高。纯度不高时会导致基线不稳定和产生干扰等。

⑤ 溶剂的流动性要好，粘度要低。因此应选择低沸点的溶剂。但黏度过低的溶剂又常常会在色谱柱内形成气泡，影响分离。

⑥ 应避免使用易燃的、有显著毒性的溶剂。

1.5.2　高效液相色谱法的主要分离方式及应用

（1）液液分配色谱

利用组分在固定液中溶解度不同而得到分离的方法称为分配色谱法。而液液色谱指的是流动相与固定相均为液体的色谱方法。此法虽有许多种固定液可使用，重现性好，试样容量高，分离试样范围广，特别适用于分离中性极性和强极性的有机化合物，并且能根据溶解度的大小预估分离结果，其峰形对称，峰宽较窄。但其最大的缺点是固定液易被流动相洗脱而导致柱效下降。利用前置柱虽能减小固定液流失，但不能完全克服。这种缺点的存在仿碍了它的广泛应用，目前已被化学键合相色谱所代替。

（2）液固吸附色谱

利用组分在吸附剂（固定相）上的吸附能力的不同，而获得分离的方法称为吸附色谱法。液固色谱是指流动相为液体，固定相为固体的色谱方法。液固吸附色谱的分离机理可以解释为各组分在两相间的吸附与解吸作用，使组分分布平衡发生差异的结果。

液固色谱的固定相为吸附剂。常用的吸附剂是全多孔型硅胶微球和表面多孔型硅胶微球。硅胶吸附剂表面结构是决定色谱性能的主要因素，其次是它粒度大小、分布范围，装柱技术对柱效影响也很大。

在吸附色谱中，流动相常被称作洗脱剂。它的选择要比固定相更重要，对于具有不同极性的试样，选择流动相的主要依据仍然是洗脱剂的极性。常用的溶剂的极性强弱见表 2.6-10。

表 2.6-10　常用溶剂的极性

溶剂	极性	溶剂	极性	溶剂	极性	溶剂	极性
正已烷	0.1	乙醚	2.8	乙酸乙酯	4.4	乙二醇	6.9
环已烷	0.2	二氯甲烷	3.1	二魂烷	4.8	二甲基砜	7.2
二硫化碳	0.3	异丙醇	3.9	丙酮	5.1	甲酰胺	9.6
四氯化碳	1.6	四氢呋喃	4.1	甲醇	5.1	水	10.2
三乙胺	1.9	氯仿	4.1	乙腈	5.8		
苯	2.7	乙醇	4.3	二甲基甲酰胺	6.4		

在吸附色谱中，经常选择二元混合溶剂作为流动相，一般以一极性强的溶剂和一极性弱的溶剂按一定比例混合来制得所需的流动相。

液固色谱法是适用于溶于有机溶剂的非离子型有机化合物间的分离，尤其是异构体间的分离，以及具有不同极性取代基的化合物间的分离。

（3）键合相色谱法

采用化学键合固定相的液相色谱法简称为键合相色谱。键合固定相，就是使固定液通过化学共价键结合在载体表面上，其方法是用化学反应在载体表面上形成一层有机基团的单分子层或聚合的多层。键合相色谱的保留机制目前还没有一个定论，但从实际结果推测，吸附作用和分配作用兼而有之。

化学键合固定相要比采用物理涂渍固定液获得的固定相要稳定得多，配用灵敏的检测器，可降低最低检测量；通过改变键合到载体表面有机物分子的结构和官能团，可改变固定相的选择性；由于有机分子是键合到载体上，因而耐溶剂冲洗，耐高温，没有固定液的流失，提高了色谱柱的使用寿命和稳定性；有机分子与载体表面的键合结构，消除或掩盖了表面活性吸附点，使表面性质均匀，耐高压，提高了色谱峰的对称性，消除了与活性吸附点存在的有关影响。键合相



色谱法的这些优点使其迅速发展成为高效液相色谱方法的主流类型。

固定相的载体通常都用硅胶，根据有机分子与硅胶表面的化学键合反应的不同，键合固定相的类型见表 2.6-11。它们的性能取决于键合相的比表面、孔径及黏度，键合表面的覆盖率，键合有机分子的结构与官能团性质，表面的残余的硅羟基数目等。

表 2.6-11 键合相的类型和相关的色谱体系

键合基团	分离方式	流动相
醚基 Si－O－ [Si ($C_6H_{12}O_2$) －O－]$_n$	正相、反相	烃类溶剂，水－醇
硝基－Si－ (CH_2)$_n$－NO_2	正相、反相	烃类溶剂，水－醇
氨基－Si－ (CH_2)$_3$－NH_2	正相、反相、离子交换	烃类溶剂，水－醇
氰基－Si－CH_2CH_2CN	正相、反相	烃类溶剂
二醇基－Si (CH_2)$_3$ CH_2CH (OH) －CH_2OH	正相	烃类溶剂
酚基－Si－CH_2CH_2－⬡－OH	反相	水－醇
烷基－Si－$C_{18}H_{37}$	反相	水－醇
苯基－Si－⬡	反相	水－醇
磺基－Si－ (CH_2)$_2$－⬡－SO_3H	离子交换	水、水－醇
季铵基－Si－ (CH_2)$_3R_3NCl$	离子交换	水、水－醇

正相键合相色谱法使用的是强极性的键合固定相和非极性或弱极性的流动相，适合于分离极性化合物以及异构体等。

反相键合相色谱法是采用极性较小的键合固定相和极性较强的流动相，它适用于分离广极性范围的试样，包括分离多环芳烃、氨基酸等极性化合物。近年来，反相键合色谱应用极为广泛。其优点是柱效高，谱峰无拖尾现象。反相色谱的键合相使用烷基键合相，应用最多的是十八烷基键合硅烷，通常称为 ODS 固定相。反相色谱的流动相使用极性溶剂及其混合物，常用有水、乙腈、甲醇、乙醇、丁醇、四氢呋喃及水－乙腈、水－甲醇、水－四氢呋喃等。

(4) 离子交换色谱法

离子交换色谱法通过固定相表面带电荷的基团与试样组分离子和流动相离子进行交换、离子－偶极作用或吸附实现色谱分离。主要用于离子型化合物的分离。

在阴离子交换色谱中，试样阴离子 X^- 与流动相离子 Y^- 争夺离子交换剂（即离子交换固定相）上的带电荷的基团 R^+，其反应如下

$$X^- + R^+Y^- \rightleftharpoons Y^- + R^+X^- \quad (2.6\text{-}34)$$

在阳离子交换色谱中，试样阳离子 X^+ 流动相离子 Y^+ 争夺离子交换剂上的带电荷的基团 R^-，其反应如下

$$X^+ + R^-Y^+ \rightleftharpoons Y^+ + R^-X^+ \quad (2.6\text{-}35)$$

由于试样离子与离子交换剂的相互作用有强弱，在流动相离子的竞争下，作用强的不易洗脱，作用弱的能较快洗脱，因此得以分离。

离子交换的平衡式可用下式表达

$$R-Br + A \rightleftharpoons R-Ar + B \quad (2.6\text{-}36)$$

式中，A 为溶液中的试样组分的离子；B 为流动相（即洗脱剂离子）；Br、Ar 分别表示和离子交换剂相结合的洗脱离子 B 和溶液中的试样组分离子 A。

根据式（2.6-36），其平衡常数（用浓度表示）应为

$$K_d = \{[B][Ar]\}/\{[A][Br]\} \quad (2.6\text{-}37)$$

式中，K_d 分离系数，它是评价分离能力的一个标准。如 $K_d > 1$，则说明 A 离子交换能力大，难以洗脱。如 $K_d < 1$，则相反。

离子交换色谱的固定相，又称为离子交换剂。根据其基体的不同可以分为树脂型、全多孔硅胶型和表面多孔硅胶型等。

树脂型是将具有离子交换功能的基团附加在具有网状结构的树脂上，称为离子交换树脂。作为基体的树脂一般是用二乙烯苯和聚苯乙烯或二乙烯苯和丙烯酸甲酯交联而成的有机聚合物。由于离子交换树脂的交换基团多，因此它的交换容量大，具有稳定的化学、物理性质。其缺点是易发生溶胀，结果是柱效低，分离速度慢。

硅胶型是将离子交换基团通过化学反应键合在硅胶的表面，与树脂型相比其特点是柱效高、分离速度快，缺点是离子交换容量小。

离子交换色谱法的流动相大多为水溶液，通过调节流动相的 pH 值和离子强度就可调整溶质组分的保留值，通常可使用含有一定盐离子浓度的缓冲溶液达到目的。

1）当流动相的离子强度大时，加入的盐使离子浓度增加，削弱了溶质组分离子的竞争吸附能力，使溶质组分的保留值降低。

2）流动相的 pH 值的变化能导致可解离化合物在溶液中电离度发生变化，如电离度变大，则组分的保留值也增大。一般来说，离子强度的变化要大于 pH 值变化对保留值的影响。

3）在流动相中添加有机溶剂，可使峰的拖尾得到改善，调节溶质组分保留值。如果是加入极性化合物如醇类，就将抑制离子交换作用，分离机制将转化为分配形式，即在离子交换剂所吸附的水相和流动相之间分配。常用的有机溶剂有甲醇、乙醇、乙腈、二氧六环等。

离子交换色谱法的缺点是离子交换剂的品种少，性能也因不同批号而异，柱效低，稳定性也差。

(5) 离子对色谱法

离子对色谱法曾被称为萃取色谱，它是将具有与被测离子型化合物相反电荷的离子加到流动相或固定相中，并与被测离子形成离子对后再被有机溶剂萃取分离的一种色谱方法。其保留机制通常认为是形成了离子对，也有认为是存在着离子交换等。离子对的机理可简单地用下式表示

$$A^+_{水相} + B^-_{水相} \rightleftharpoons (A^+B^-)_{有机相} \quad (2.6\text{-}38)$$

式中，A^+ 为溶质组分；B^- 为加入的配对阴离子（溶质组分也可是 A^-，配对则为 B^+）。

配对阴离子形成的离子对化合物（A^+B^-）极性较小，具有疏水性，易溶于有机溶剂，可被非极性的有机溶剂提取，其萃取平衡常数 K_{AB} 可表示为

$$K_{AB} = [A^+B^-]_{有机相}/\{[A^+]_{水相}[B^-]_{水相}\} \quad (2.6\text{-}39)$$

在色谱中，溶质的分配系数为

$$k = [A^+B^-]_{有机相}/[A^+]_{水相} = K_{AB}[B^-]_{水相} \quad (2.6\text{-}40)$$

由此可知，分配系数与萃取平衡常数、配对离子的浓度有关。离子对色谱的保留机制，在于不同组分形成离子对的能力不同，所形成的离子对的疏水性质也不同，因而组分在固定相上滞留的保留时间也就不同了。控制保留值的最简便办法是控制配对离子的浓度。

离子对色谱的固定相是将固定液涂布的载体上。常用的载体在正相技术中为多孔型硅胶微粒，固定液可采用水溶液，例如 HPO_4^{-2}/PO_4^{-3} 缓冲液，pH = 8.3。在反相技术中则可采用非极性键合固定相，例如十八烷基硅基（ODS），固定液则采用有机溶剂，如 1－戊醇。当被分析的溶质为羧酸

时，配对离子为四丁基铵正离子；溶质为胺类时，配对离子可采用 ClO_4^-、苦味酸盐等。

离子对色谱法使用的流动相多采用二元或三元有机溶剂，例如丁醇/CH_2Cl_2/已烷，反相技术中则多采用有机溶剂加水溶液体系，例如 0.1 mol/mL $HClO_4$/水/乙腈等。改变流动相的极性可以改变溶质的分配比 k'，在正相技术中，流动相极性越大，则溶质的 k'值也就越小，反相技术中则正好相反。另外，流动相的 pH 值及其组成也直接影响到 k' 值。

离子对色谱法应用广泛，发展迅速，特别是对于合成药物的分离分析有着重要的发展前景。

(6) 凝胶渗透色谱法

凝胶渗透色谱法又称排阻色谱法或凝胶过滤色谱法。它采用具有网状结构、多孔性的固定相，利用试样的组分分子对固定相的网状结构内部的渗透性的差异来分离各组分。渗透深的组分因不易洗脱而保留时间较大，渗透浅的则易洗脱而保留时间短。实际上它是按分子大小顺序进行分离的一种色谱方法，分子大的不易渗透而被排阻，小分子则易渗透，不被排阻，最后分离流出的顺序是与排阻分子的大小有关。

凝胶色谱法的色谱峰窄，能迅速流出，易检测。它是一种最稳定的分离方法，不存在其他的保留机制，因而不会发生试样的化学变化和损耗，离子也不易失活。其缺点是对于分子大小相近的组分以及复杂多组分的分离不够满意。

凝胶色谱的常用固定相有多孔型的半刚性凝胶和刚性凝胶两大类。凝胶是一类具有交联结构，能含大量液体（一般为水）的弹性物质（多聚体）。其中半刚性凝胶是以二乙烯基苯交联的聚苯乙烯，可稍耐压，常以有机溶剂作流动相。刚性凝胶则采用多孔硅胶，流动相可使用水和有机溶剂，其优点是机械性、热和化学稳定性好，可耐较高压。一般控制压强 < 7 MPa、流速 ≤ 1 mL/s，否则将影响到孔径的大小，分离效率下降。

为了使凝胶湿润、溶胀，流动相常采用低黏度的溶剂。选择的溶剂还需能溶解试样，能与检测器相匹配。常用的流动相有四氢呋喃、甲苯、邻二氯苯、二氯乙烷、氯仿、苯、四氯化碳和水等。与其他色谱方法不同的是，凝胶色谱的流动相不需要用改变组成的办法来调节分离。

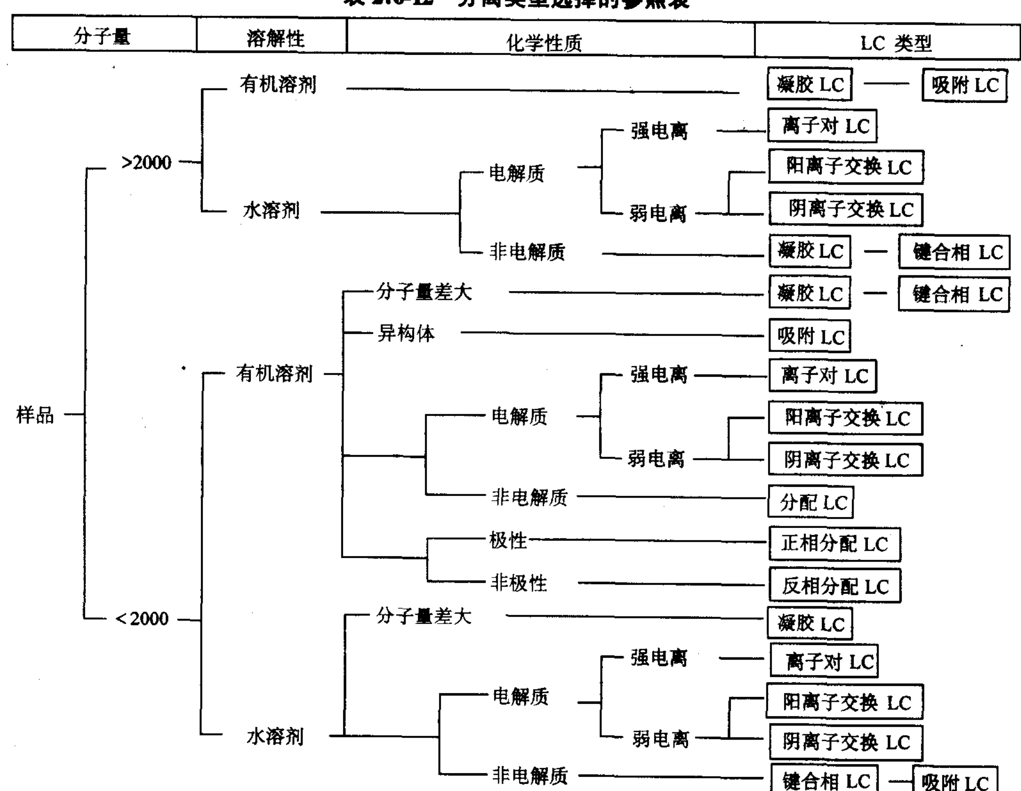
根据凝胶色谱的特点，其应用主要在生物化学和高分子化学领域。适用于分子量大于 2 000 的非离子型的高分子化合物的分离。由于流出的顺序与分子量大小有关，因此凝胶色谱还可用于聚合物的分子量分布测定以及平均分子量的测定。对于单个大分子，如蛋白质、核酸等也同样获得很好的分离，其应用已进一步向有机化学及无机化学扩展。

(7) 液相色谱法分离类型的选择

高效液相色谱法的具体分离类型较多，选择合适的分离类型可以从被分析试样的分子量、极性、溶解度和离解情况等四个方面来综合考虑。

通常低分子量的试样，可用气相色谱法分离，分子量大于 200，可应用液相色谱。用液相色谱分离试样，应按照分子量大小、溶解度性质等因素分步考虑，选择分离类型可参照表 2.6-12。

表 2.6-12　分离类型选择的参照表





对于分离较复杂的混合物，还需要将不同类型的液相色谱方法进行顺序组合。例如，可以先用凝胶色谱，然后再收集经分离后的各组分（馏分）进一步用其它液相色谱方法进行分离。

1.5.3　离子色谱

高效液相色谱法的离子交换色谱（HPIC）、离子排斥色谱（HPICE）和离子对色谱（MPIC）三种分离方式，他们在分析对象和仪器装置结构方面有着共同的特点。

(1) 仪器的结构

离子色谱仪（IC）由流动相传送装置、分离柱、检测器和数据处理系统四大部分组成，见图 2.6-3。

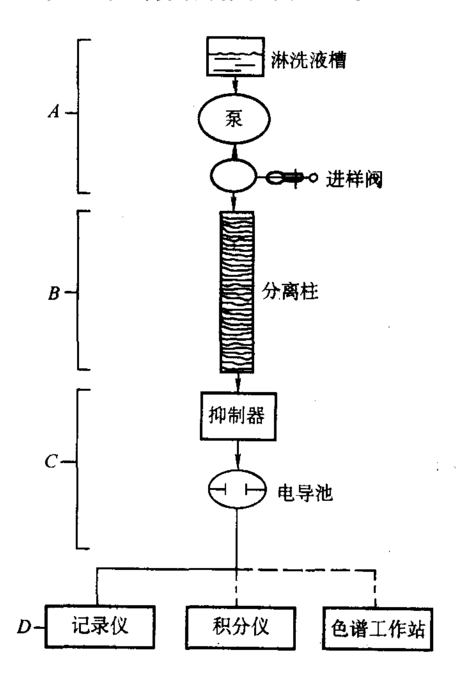


图 2.6-3　离子色谱仪的流程图

A—流动相传送；B—分离柱；C—检测器；D—数据处理

1) 流动相传送　离子色谱仪中输液泵的作用与常规高效液相色谱中的泵完全相同，仅是材质、流速范围和对压力的要求不同。离子色谱仪的流速仅为 0.01 mL/min，泵的压力低于 15 MPa。

离子色谱中所用的流动相一般是酸、碱、盐或络合剂，因此流动相经过的部件使用防酸碱腐蚀的材料，如 PEEK 材料，称为全塑系统。

2) 分离柱　离子色谱仪的三种分离方式的柱填料的树脂骨架基本上都是苯乙烯与二乙烯基苯的共聚物，但树脂的离子交换容量各不相同。HPIC 用低容量的离子交换树脂（0.01～0.05 mmol/g），HPICE 用高容量离子交换树脂（3～5 mmol/g），MPIC 用不含离子交换基团的多孔树脂。三种分离方式各基于不同的分离机理，见 1.5.2 节。HPIC 的分离机理主要是离子交换，用于 F^-，Cl^-，NO_3^-，SO_4^{2-}，Na^+，NH_4^+，K^+，Mg^{2+}，Ca^{2+}，Fe^{3+}，Zn^{2+}，Ni^{2+} 等无机阴、阳离子、多价阴离子和碳水化合物等的分离。HPICE 主要是利用离子排斥机理，用于有机酸、无机弱酸和醇类的分离。而 MPIC 则主要基于吸附和离子对的形成，主要用于疏水性阴、阳离子的分离，以及金属络合物的分离。

离子色谱的分离是在分离柱内完成的。分离柱使用填充柱形式。用得最广泛的阳离子交换柱填料是磺酸或羧酸官能基的聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物。阴离子交换柱填料是季胺官能基的苯乙烯二乙烯基苯共聚物或叔胺官能基的聚甲基丙烯酸酯树脂。离子排斥柱填料主要为全磺化的聚苯乙烯二乙烯基苯共聚物。

另一种填料是从 HPLC 使用的多孔二氧化硅柱填料制得的。用于阴离子交换色谱法的典型薄壳型填料是用含有季胺官能团的甲基内烯酸十二醇酯聚合物涂渍在二氧化硅微球上制备的。阳离子交换树脂是用低分子量的磺化氟碳聚合物涂渍在二氧化硅微粒上制备的。

3) 检测器　主要有电化学检测器，包括电导、安培等；光学检测器主要有可见紫外吸收和荧光等。

① 电导检测器　它主要用于在水溶液中化合物的酸式离解常数（pK_a）或碱式离解常数（pK_b）小于 7 的离子的检测，检测工作原理见本篇第 4 章。它是离子色谱仪中用得最多的检测器。

用电导检测的方式有两类，一类称为化学抑制型电导检测，即在分离柱与电导池之间串入一个叫做抑制器的部件，也称为化学抑制型电导检测器，见图 2.6-3。它可降低淋洗液的背景电导，增加样品离子的电导响应值，改善电导检测器的信噪比，同时消除样品离子中“平衡离子峰”的干扰。另一类不用抑制器，叫做单柱法电导检测。

化学抑制型对阴离子分析的灵敏度较单柱法高约一个数量级，因此对阴离子分析主要化学抑制型电导法。

② 安培检测器　安培检测器有直流、脉冲和扫描三种操作方式，用于能发生电化学反应化合物的分析，即在某一特定的外加电压下能产生氧化或还原反应的化合物的测定。

③ 可见分光检测器　检测的工作原理见本篇第 5 章。用可见光度检测器时，常用柱后衍生反应使被测离子生成具有较强吸光度的化合物。柱后试剂可用一定量压力的氮气将衍生试剂压入混合器，也可用泵驱动。装置如图 2.6-4 所示。

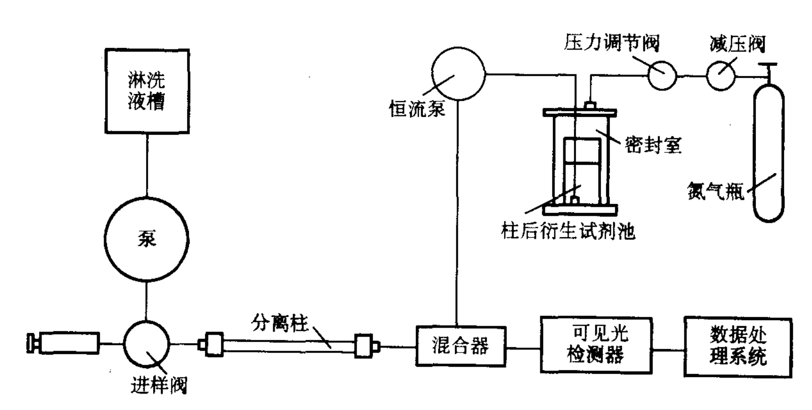


图 2.6-4　柱后衍生反应流程图

它主要用于通过柱后衍生反应生成在可见光区有较强吸收的离子的测定。如过渡金属、镧系元素、磷、硅等。

(2) 离子色谱法的应用

离子色谱法主要用于在水溶液中以稳定的离子形态存在的化合物的分析。从1975年发展至今，它已能分析大多数无机及有机阴离子，以及60多种阳离子。已成为解决阴离子分析的有力手段。

离子色谱法早期发展的动力是阴离子分析，如一次进样，8 min内可连续测定$10^{-9}\sim10^{-6}$级的F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、HPO_4^{2-}和SO_4^{2-}等多种阴离子，见图2.6-5。到目前为止，除离子色谱法之外，几乎所有的阴离子的分析方法都是逐一对单个离子进行分析，还没有一种仪器可作多组分痕量离子的快速分析。因此离子色谱法问世之后，很快就成为分析阴离子的首选方法。

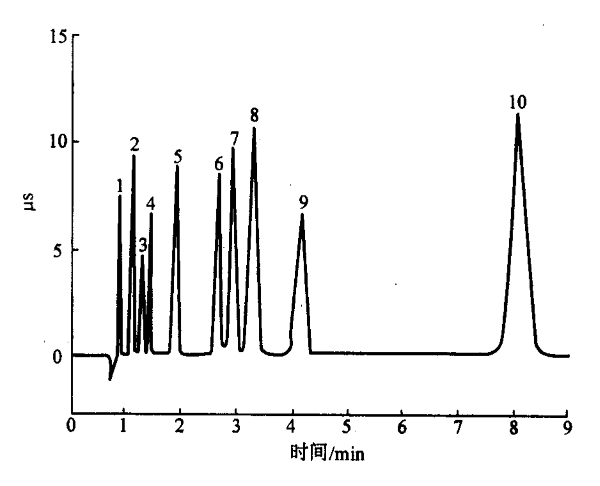


图2.6-5　阴离子的分离

色谱条件：分离柱IonPAC AS9；淋洗液1.8 m mol/L Na_2CO_3－1.7 m mol/L $NaHCO_3$；流速2 mL/min；进样量50 μL；检测器 抑制型电导；峰(μg/mL)：1—F^- (1.0)；2—ClO_2^- (5.0)；3—BrO_3^- (5.0)；4—Cl^- (1.5)；5—NO_2^- (6.0)；6—Br^- (10)；7—ClO_3^- (15)；8—NO_3^- (15)；9—HPO_4^{2-} (20)；10—SO_4^{2-} (25)；

离子色谱法分析无机阳离子的方法发展较慢，其主要原因是已广泛使用了原子吸收法。然而，近几年来，离子色谱法分析无饥阳离子已被广泛接受。如使用阳离子柱，一次进样，10 min就可完成碱金属（一价）、碱土金属（二价）、铵或胺的分离与检测，见图2.6-6。

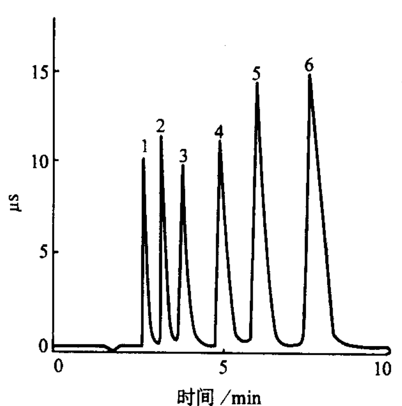


图2.6-6　碱金属和碱土金属的分离

色谱条件：分离柱IonPAC CS12；淋洗液20 m mol/L HCl或20 m mol/L甲基磺酸；流速1 mL/min；进样量25 μL；检测器抑制型电导；峰（μg/mL）：1—Li^+ (1)；2—Na^+ (4)；3—NH_4^+ (10)；4—K^+ (10)；5—Mg^{2+} (5)；6—Ca^{2+} (10)

对过渡金属的分析在很多领域中已成为常规分析，特别是对元素不同价态和形态的分析，见图2.6-7，以及在线浓缩富集和基体消除技术，已充分显示出离子色谱法的优势。此外，在有机和生化分析方面的研究也很活跃，并有广泛应用。

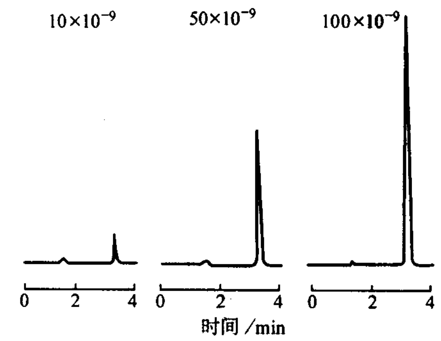


图2.6-7　饮用水中六价铬的测定

色谱条件：分离柱IonPAC AS7；淋洗液250 m mol/L $(NH_4)_2SO_4$－100 m mol/L NH_4OH；流速1.5 mL/min；柱后试剂2 m mol/L二苯羰酰二肼，10% CH_3OH，0.5 m mol/L H_2SO_4；检测器可见分光530 nm

总之，离子色谱技术在环境、水电、医疗卫生、农业、食品、半导体、水文地质和化工等领域中已得到广泛的应用。

2　中子活化分析

2.1　中子活化分析概述

1936年由Hevesy和Levi首先创建了中子活化分析法，是核分析技术中最重要的方法之一。应用于冶金、环境、地质、宇宙学、法学、生物医学、考古学、材料科学、能源、刑庭侦察等领域。也作为验证其他分析方法可靠性的一种监测手段，在许多场合用于对比测量。中子活化分析具有以下特点。

1) 探测灵敏度高。对大多数元素的分析灵敏度在$10^{-6}\sim10^{-13}$ g之间。

2) 准确度高，精密度好。一般中子活化分析的准确度能达到±5%，不同实验室的精密度在±5%～±10%，甚至可达±1%。

3) 多元素同时分析。可在一份试样中同时测定30～40种或更多的元素。

4) 非破坏性分析。

5) 不易玷污和不受试剂空白的影响。

6) 无需定量分离。

7) 可以对化学性质非常相近的元素进行分析。

中子活化分析亦存在一些缺点如下。

1) 一般情况下，只能给出元素的含量，不能测定元素化学形态及其结构。

2) 灵敏度因元素而异，且变化很大。例如，中子活化分析对铅的灵敏度很差而对锰、金等元素的灵敏度很高，可相差达10个量级。

3) 由于核衰变及其计数的统计性，致使中子活化分析法存在的独特的分析误差。误差的减少与样品量的增加不成线性关系。

2.2　基本原理

中子活化分析中最常见的核反应类型是中子俘获反应(n，γ)。中子与靶核经过非弹性碰撞生成复合核。复合核刚形成时总是处于激发态，在极短的时间内，复合核跃迁到较低能级，放射出一种或多种特征的瞬发γ射线生成产物



核，产物核按其核素特性发生衰变反应，放射一种或多种特征的延迟 γ 射线。根据不同的核素，其半衰期从几秒钟到数年。中子活化分析过程如图 2.6-8 所示。

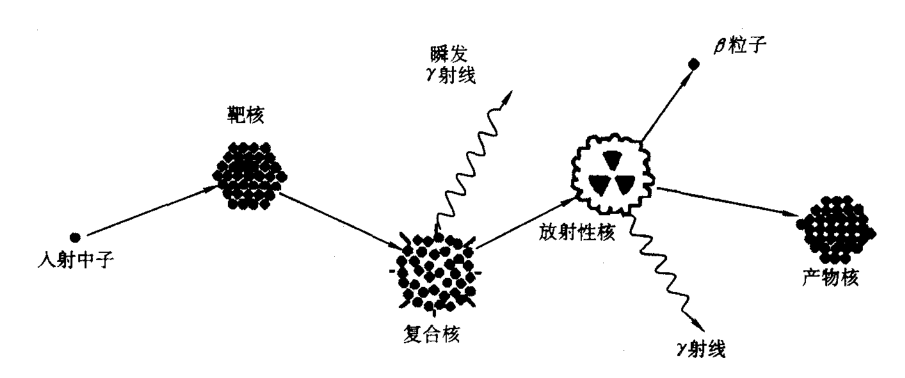


图 2.6-8 中子活化分析过程示意图

例如用热中子活化分析测定钠，所用的核反应为：

$$^{23}Na + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{24}Na + \gamma_{prompt} \qquad (2.6\text{-}41)$$

生成的产物 ^{24}Na 并释放瞬发 γ 射线。瞬发 γ 射线有时也可用作测量信号，称为中子瞬发 γ 射线活化分析。

$$^{24}Na\ (T_{1/2} = 14.96h) \rightarrow {}^{24}Mg + \beta^- + \gamma \qquad (2.6\text{-}42)$$

^{24}Na 是放射性核素，经 β 衰变（放射 β^- 射线）转变为 ^{24}Mg 的激发态，通过放射 γ 射线到 ^{24}Mg 的基态。因此可通过测量 β^- 射线或 γ 射线分析样品中的钠。

假设稳定核素 S 被入射粒子轰击生成放射性核素 A，核素 A 仅以衰变方式减少，并生成稳定核素 B。如下式表示

$$S \xrightarrow[\sigma_s]{(n,\ \gamma)} A \xrightarrow[\lambda_A]{} B\ (稳定) \qquad (2.6\text{-}43)$$

当照射停止时，核素 A 的放射性活度为

$$A_A = \lambda_A N_A = \phi\sigma_s N_s(1 - e^{-\lambda_A t}) \qquad (2.6\text{-}44)$$

式中，A_A 为照射停止时核素 A 的放射性活度，dps；λ_A 为核素 A 的衰变常数，$\lambda_A = 0.693/T_{1/2}$，$T_{1/2}$ 为半衰期，s；N_A 为照射时间 t 后的核素 A 的原子数；ϕ 为入射粒子通量，$n \cdot cm^{-2} \cdot s$；σ_S 为中子俘获截面；N_S 为靶核数；t 为照射时间，s。

在活化分析中，一般照射后并不立即进行放射性测量，而是让放射性样品"冷却"（即衰变）一段时间或经过放射化学分离，因此在离照射结束相距 t' 后的放射性活度 $A_A(t')$ 为

$$A_A(t') = A_A(t)e^{-\lambda_A t'} = \phi\sigma_S N_S(1 - e^{-0.693t/T_{1/2}})e^{-0.693t'/T_{1/2}} \qquad (2.6\text{-}45)$$

这就是活化分析中最基本的活化方程式。

将式（2.6-45）重排，得

$$W = \frac{MA_A(t')}{6.023 \times 10^{23}\phi\theta\sigma(1 - e^{-0.693t/T_{1/2}})e^{-0.693t'/T_{1/2}}} \qquad (2.6\text{-}46)$$

式中，θ 为靶核的天然同位素丰度。由式（2.6-46）可见，从原理上讲活化分析是一种绝对分析法，只要测得 $A_A(t')$，查出 σ_S，已知 θ，ϕ，t 和 t' 等，便可给出待测元素的重量。然而在实际工作中，由于放射性 $A_A(t')$ 的绝对测量较麻烦，σ_S 和 ϕ 的误差有时较大，所以在活化分析中很少用绝对法，而大多数采用相对法。即配制已知量 $W_{标}$ 待测元素的标准，与试样在相同条件下照射和测量，由此可见得

$$A_{样}(t') = N_{样}\sigma_S\phi(1 - e^{-\lambda t})e^{-\lambda t'}$$
$$A_{标}(t') = N_{标}\sigma_S\phi(1 - e^{-\lambda t})e^{-\lambda t'} \qquad (2.6\text{-}47)$$

因此

$$\frac{A_{样}(t')}{A_{标}(t')} = \frac{N_{样}}{N_{标}} = \frac{W_{样}}{W_{标}} = \frac{I_{样}(t')}{I_{标}(t')} \qquad (2.6\text{-}48)$$

式中，$I_{样}(t')$，$I_{标}(t')$ 分别为 t' 时刻测得的样品和标准中待测核素之计数率。

于是，试样中待测元素的浓度 C 为

$$C = \frac{I_{样}(t') \times W_{标}}{I_{标}(t') \times G}(g/g) \qquad (2.6\text{-}49)$$

式中，G 为试样重量，g。

式（2.6-49）便为相对法分析的基本公式。

2.3 中子活化分析的基本设备和分析方法

2.3.1 基本设备

中子活化分析的基本设备可分为中子源、样品的传送和照射系统以及探测和数据处理系统。

1）中子源　中子按其能量不同，习惯上约把 0.1 MeV 以上的中子称为快中子，1 keV 以下的称为慢中子，介于两者之间的称为中能中子，其中 1 eV ~ 1 keV 的称为共振中子，10^{-2} eV 的称为热中子。

中子活化分析常用中子源分三类：反应堆中子源、加速器中子源及同位素中子源。其中反应堆中子源是最重要也是最常用的中子源。

反应堆中子源的热中子通量高达 $10^{12} \sim 10^{15}\ n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$，可作高灵敏度痕量元素热中子活化分析。静电加速器、回旋加速器、高压倍加器以及电子加速器上核反应均可产生中子。T（d，n）^{4}He 是最常见的核反应，能产生能量为 14 MeV 的中子。用 100 ~ 200 keV 的高压倍加器做成的中子发生器能获得 $10^9\ n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 的单能中子。14 MeV 的中子广泛应用于快中子活化分析。同位素中子源是由放射性同位素放出的 α 粒子或 γ 粒子与轻核反应产生中子。例如 ^{210}Po、$^{241}Am - Be$（α，n）反应中子源。

2）样品的传送和照射系统　样品装在特制的容器（称跑兔）内，由气动装置将样品准确地送到反应堆或加速器的照射位置，照射完成后再送到测量位置。样品容器应选用纯度高、活化截面小和耐辐射的材料，如二氧化硅、聚乙烯等。

3）探测和数据处理系统　活化后大部分放射性核素发射 γ 射线，用常规的 γ 射线探测器即可测量。如用放射化学中子活化分析法，采用 NaI（Tl）探测器就可测量 γ 射线能谱。如采用仪器的中子活化分析法，需采用 Ge（Li）或高纯锗（HPGe）探测器并配多道 γ 能谱分析器。目前大多数 γ 能谱仪都配通用解谱软件，但某些特殊情况下还需要编制专业数据处理程序。

2.3.2 中子活化方法

根据中子活化分析方法原理与技术，中子活化分析可以有多种分类方法。按中子能量可分为热中子活化分析（中子

能量约小于 0.55 eV)、超热中子活化分析（也称共振中子，中子能量约在 0.55 ~ 100 eV）以及快中子活化分析（中子能量约大于 100 eV)。按样品处理方法可分为仪器中子活化分析（INAA）与放化中子活化分析（RNAA)。仪器中子活化分析是一种快速、非破坏性、能同时测量约 50 种元素的方法。该方法利用高分辨率的多道 γ 谱仪，通过分析元素特征 γ 射线能量与强度来实现元素的定性与定量分析。仪器中子活化分析法能分析各类样品，样品质量从几克到几公斤。放射化学中子活化分析需要在射线测量前将放射性核素进行化学分离，以消除样品中干扰物质，尤其是不能通过衰变、能谱解析及拟合的干扰物质。因此放射化学方法速度缓慢，可用于在特定时间段测量样品中某个特定元素，也可用于测量纯 β 射线（如 P，S，Tl，Pb，Bi 等)。应用 β－γ 符合计数技术可提高测量灵敏度。应该指出，上述各种方法都具有各自的优点以及适用范围，各个方法可以起到互补作用。

分析方法有绝对法、相对法以及单标准法（k_0 值标准化方法)。

2.4 中子瞬发 γ 射线活化分析

中子被原子核^A_ZX俘获形成复合核$^{A+1}_ZX^*$，经 10^{-13} ~ 10^{-12} s 后，处于激发态的复合核退激发射 γ 射线，测量这 γ 射线的能量和强度，就可以知道元素的种类和含量。由于样品基体元素的影响，γ 能谱十分复杂。通常用高分辨率 Ge（Li）或高纯 Ge 探测器监测。某一特征 γ 射线强度为

$$n = \frac{W}{M} N_A \eta \varepsilon_i \sigma_e \Phi f_\gamma \eta \qquad (2.6\text{-}50)$$

式中，σ_e 为俘获截面，m^2；f_γ 为 γ 射线分支比，%；η 为待测元素的同位素丰度，%；ε 为射线探测效率，%；Φ 为中子通量，$n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$)。公式中尚未考虑样品对中子的自吸收和对 γ 射线的衰减因子。

中子瞬发 γ 射线活化分析同样具有非破坏性样品分析的特点，而且还有辐照时间短、分析速度快，能分析中子缓发 γ 射线活化分析不灵敏的 H、^{10}B、C、S 和^{113}Cd（因为反应生成稳定的核素）等优点。尤其是用小型同位素中子源和密封中子管做瞬发 γ 射线活化分析，具有设备小巧、适用于野外或工业生产线上使用的优越性。

2.5 中子活化分析的应用

中子活化分析技术可应用于金属材料生产以及产品质量的检验，包括在线检测、产品组成分析以及产品杂质分析。

在冶金工业中测定金属中的含氧量有重要意义。如用 INAA 方法，利用中子发生器产生的通量为 10^9 $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$，能量为 14 MeV 的中子，与钢、铜、铝中的氧发生^{16}O（n，p）^{16}N 反应，生成较短寿命（$T_{1/2}$ = 14 s)的^{16}N，用作快速分析。该技术已成功地应用于钢厂的在线分析。测量时间 5 min，分析灵敏度为 1×10^{-6} ~ 5×10^{-6}。

合金材料的含硅量分析在冶金工业有重要地位。利用^{29}Si（n，p)^{29}Al反应，活化分析钢样品中的硅，在 3×10^7 $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$的中子通量条件下，对 0.4% ~ 0.09% 的硅含量，活化分析值与化学分析值在 ±5%误差范围内相符。

高纯钨是微电子工业等领域的重要原料。应用放射化学中子活化分析结合仪器中子活化分析可实现高纯钨中 22 种杂质元素的定性与定量分析。取钨粉末样品（99.996%）与标准样品（99.999%）60 mg 在反应堆中子通量为 $\Phi_{热} = 1.0 \times 10^{14}$ $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$，$\Phi_{超热} = 1.0 \times 10^{14}$ $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$ 及 $\Phi_{快} = 1.0 \times 10^{14}$ $n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$下照射 14 天后，冷却放置 14 天后进行放射化学分离，仪器中子活化分析样品冷却时间为 40 天。样品依次用 HF/H_2O_2，HF/NH_4F 和 HCl/H_2SO_4 介质并结合阳离子交换柱（Dowex 50 W × 8）和阴离子交换柱（Dowex 1 × 8）分离后，用多道 γ 谱仪测 γ 能谱，探测器为 NaI（Tl)。表 2.6-13 给出了中子活化分析法测定钨杂质的检出限，以及与其他分析方法对比。

表 2.6-13 中子活化分析法测定钨杂质的检出限以及与其他分析方法对比

元素	检出限/$ng \cdot g^{-1}$							
	中子活化分析			其他分析方法				
	INAA	RNAA 99.996%	RNAA 99.999%	ETAAS	ICP－AES	SIMS	IC	IDMS
Ag	3.5	1.5	0.3		35			
Ba	1 300	180	95		12	0.4	240	
Ce	180	0.5	2		78			
Co	6	0.06	0.05	2	27	2.0	20	
Cr	230	2	1.6	1.6	22	0.2		0.5
Cs	28	0.2	0.2					
Eu	10	0.1	0.09		30			
Fe	5 200	80	45	1.5	34	0.4	360	19
Hf	10							
In	730	14	8		360			
Lu	580	0.1	0.06		10			
Nd	3 700	6	20		270			





续表 2.6-13

元素	检出限/ng·g⁻¹							
	中子活化分析			其他分析方法				
	INAA	RNAA 99.996%	RNAA 99.999%	ETAAS	ICP - AES	SIMS	IC	IDMS
Ni	1 300	10	15	3.6	26	4.0	93	0.6
Rb	220	2	1					
Sb	7					70		
Sc	9	0.01	0.004		10			
Se	165	0.7	0.5					
Sr	4 700	200	140	0.5	15	0.1	56	
Ta	8							
Tb	20	0.2	0.08					
Th	10	0.02	0.02		123	30.0	52	0.008
Tm		0.2	2		84			
U	830	4	2		770		130 (100)	0.006
Yb		0.6	0.2		10		75	
Zn	130	4	4	0.15	18			

注：ETAAS－热原子吸收光谱法，ICP－AES－电感耦合等离子体原子发射光谱法，SIMS－二次离子质谱法，IC－离子色谱法，IDMS－同位素稀释质谱法。

热中子活化分析对于原子序数较小的元素的探测灵敏度较低，最新的报道探索了应用中子瞬发 γ 射线活化分析合金材料如：铁钛合金、铁矽合金中 Fe、Ti、Cr、Ni 及 Mo 的含量。铁钛合金（BCS－243/4）活化后瞬发 γ 射线能谱图如图 2.6-9 所示。图中的结果是用 100 MW 的反应堆通过石墨晶体反射产生通量为 1.6×10^6 $n\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}$ 的单能（55 MeV）中子照射，同时用高纯锗探测器测定瞬发 γ 射线能谱，分析结果表明除铝受到环境背景值的影响外，与化学分析结果相比较，在 10%误差范围内，显示出方法的良好的应用前景。

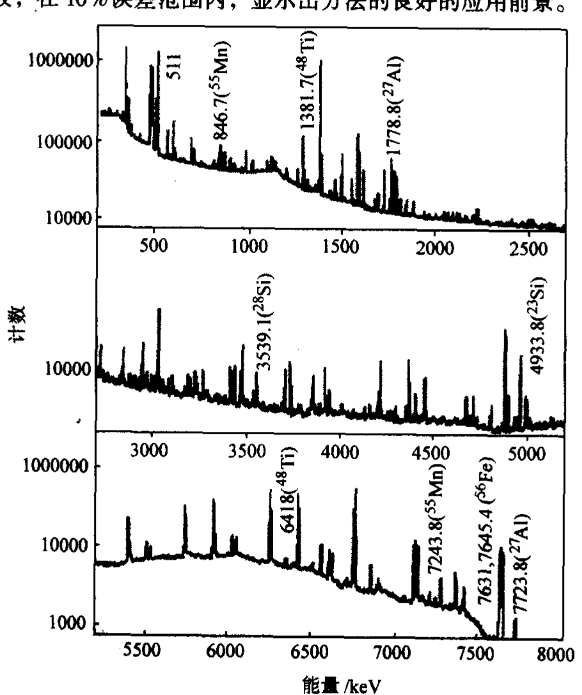


图 2.6-9　铁－钛合金（BCS－243/4）的瞬发 γ 射线能谱图

3　流动注射分析

1975 年丹麦学者 Ruzicka 和 Hansen 首次提出了流动注射分析（FIA），在非平衡状态下高效率地完成溶液试样的在线处理与测定，开发了分析化学中一个全新的领域，使化学实验室基本操作技术又一次作了根本的变革。这一技术的特点是具有广泛的适应性，高效率、低消耗，高精度，设备简单。

3.1　流动注射装置及原理

流动注射分析是指在热力学非平衡条件下，在液流中重现地处理试剂和试样区带的定量流动分析技术。这与传统的分析方法和操作技术不同，后者是建立在热力学平衡条件下的。虽然已介绍过的气相色谱、高效液相色谱等方法也涉及流动的分析技术，而且也未必达到完全平衡状态，但是这些方法的设计思想仍以平衡体系为出发点的。

3.1.1　基本装置

流动注射分析装置如图 2.6-10 所示。

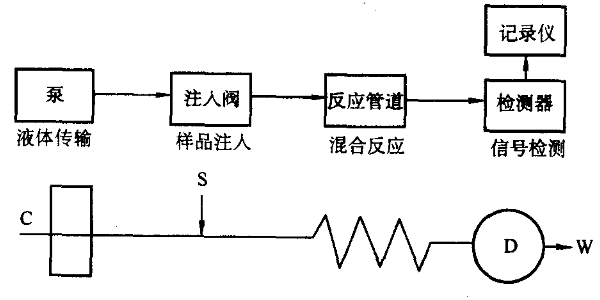


图 2.6-10　流动注射分析装置及功能

泵用于驱动液体，常用蠕动泵。要求泵的流速具有几小时的稳定性，又有长期的重现性，且多通道无脉动，易于调节流速，流速一般在 0.5～5 mL/min。注入阀用以把一定体积的界限明确的试样注入到载流中，目前使用较多的是十六

孔八通道多功能旋转阀，它可实施多流路的同时切换，并以定容、定时两种方式进样。反应管道用于各部件的连接，一般是内径为0.5~1.0 mm、外径为1.5~2.3 mm的聚四氟乙烯（不能用于有机溶剂），长管道可以绕成圈或打成结使用。检测器则可连接多种仪器分析检测手段，形成高效率的分析系统，常用有光度法、荧光法、化学发光法、电分析法、原子光谱法等。如在光度法中使用流通式的比色池，将试样注入一定流速的载流试剂中，便可以得到流动注射分析的记录峰，见图2.6-11。

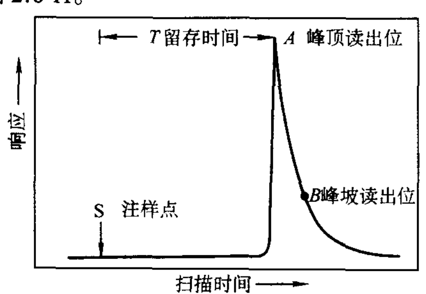


图 2.6-11 流动注射分析的记录峰图

3.1.2 试样区带的分散过程

当试样以塞状在图2.6-10中S点进入载流的瞬间，待测物浓度呈长方形塞状分布，随流动管道时间的延长抛物面逐步发育，见图2.6-12。这是由于对流过程和分子的扩散过程使试样带分散的结果。然而对于固定的实验装置而言，在稳定流速、一定时间下，留存时间的分散是高度重现的，FIA则是充分利用了这一特点，而不是去追求试样与试剂的均匀混合。FIA不同于其它技术的三点要素为：试样的注人，高度重视时间控制和受控制的分散。

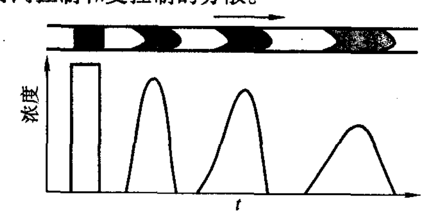


图 2.6-12 试样区带的分散过程

（1）分散系数

试样的分散状态可用分散系数 D 来描述，其物理意义是测定的流体元中试样待测组分被载流稀释的倍数。有

$$D = c_0/c \tag{2.6-51}$$

式中，c_0 为试样未分散之前的浓度；c 为分散后在某一段流体元中的浓度。

一般将 $D=1\sim2$ 为低分散体系，$D=2\sim10$ 为中分散体系，$D>10$ 为高分散体系。不同的应用对体系的分散度要求不同。当流动注射仅用作传输试样溶液手段时，用低分散体系；当要求试样与适当的试剂发生反应时，体系应适当分散，使用中分散体系；而高分散体系，则用于稀释或流动注射的梯度分析技术。

（2）影响分散的因素

考察一下与流动注射分析技术有关的一些因素。

1）注入试样体积的影响。改变注入区带的体积 V 是改变区带分散程度最有效的途径。当 D 值较大时，注入体积与 D 基本成反比关系。但超出一定限度后，增大注入体积对分散的影响将微不足道。产生 $D=2$ 的注样体积记为 $V_{1/2}$，大多在50~200 μL。

2）载流流速。对于一定的流动注射系统，载流的流速对注入试样区带的分散系数基本上无影响。

3）反应管道长度。在一定流速下的直管中，有经验公式

$$D = 1 + K_L L \tag{2.6-52}$$

式中，L 为管道长度；K_L 为由注样体积与管道孔径决定的常数。当体积小、孔径大时 K_L 值大，反之则小。当 L 以米为单位时，K_L 值约为0.2~3。

4）反应管道孔径。D 与反应管道孔径半径 R 有下述经验公式

$$D = 1 + K_R R^{3/2} \tag{2.6-53}$$

式中，K_R 为与流动注射体系其它实验参数有关的常数。注样体积小，反应管道长的流动注射体系 K_R 值较高。当 R 单位为mm时，K_R 值在0.1~3之间。

上述讨论可以得出两点重要结论。

① 若要增大区带分散，采取延长管线的措施不如降低区带体积更为有效。因为前者是以增大了峰宽（即降低了采样频率）为代价，而后者则在分散增大的同时可提高采样频率。

② 若要延长试样与试剂的反应时间，采取增长管线延长反应物在管道中的停留时间，不如降低流速或采取停留操作更有利于反应。当然管道的长度首先要满足足以实现必要的混合，即有足够的分散时才能成立。

（3）分散过程中的化学反应与信号强度

流动注射分析中待测的反应产物，记录到的是峰形信号。信号综合反映了产物流经检测器时的物理和化学的状态。当管道长度变长时，试样的区带分散加大，使待测物浓度下降，会使检测信号下降；对反应而言，随着管道长度变长，反应会趋于完善，使检测信号上升。综合上述两个因素，在检测器上的响应，最终可以找到最高的信号时的最佳管道长度。

3.2 流动注射技术的应用

流动注射技术发展迅速，除了基本流路和操作模式外，已发展了多种特殊的操作模式和流路系统，大大地扩展了流动注射技术的应用范围。

3.2.1 流动注射技术用于分离与预处理

（1）特点

分离与预处理的方法在第2章已有讨论。使用流动注射技术，在于它替代繁琐、耗时的手工操作，提高分析方法的效率。使用流动注射技术分离、浓集尚有以下特点。

1）有极高的分离处理效率，操作自动化。分离、浓集和测定操作可在线连接成为一体。整个过程在密闭体系中完成，避免了手工操作多次转移溶液可能带入的沾污，同时也使得复杂体系待测组分在线监测成为可能。

2）节省试剂及样品。

3）分离、浓集高效的原因来自非平衡操作。分离不够完全，然而其高度重现的自动化操作条件，仍然不会影响结果的精度和可靠性。但对仪器提出了更高的要求，如泵的流速稳定性。

（2）预处理方法

流动注射技术已可用于多种前处理方法。如溶剂萃取的手工操作在分液漏斗内完成，按以下三个步骤进行操作：a）将不同相的液体试样和溶剂按一定比例移入适当的容器；b）尽可能扩大两相间的接触以实现相间传质；c）相分离操作。在流动注射中也以相应的三步实现溶剂萃取，即a）相间隔器按一定比例同时泵人两相形成均匀的相间的隔段；b）萃取盘管使两相在流动中实现两相间的待测物转移；c）相分离器把萃取后的两相间隔液流连续进行分相。这些装置及溶剂萃取系统如图2.6-13所示。

此外，流动注射技术还用于沉淀及共沉淀分离、吸着分

离与预浓集、渗析分离、气体扩散分离系统等，它们往往要设计专门的在线分离装置，并按分离要求设计在线的分离连接。

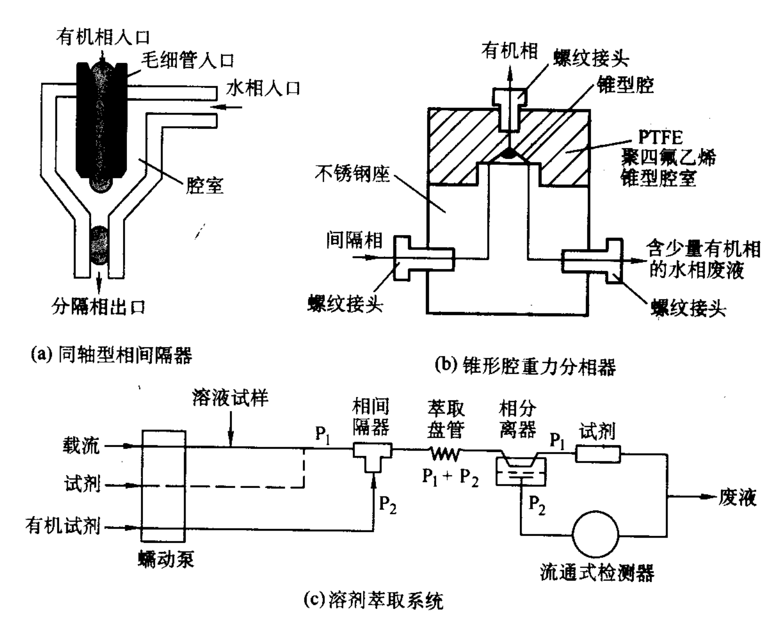
(3) 应用举例

见表 2.6-14。

3.2.2　流动注射技术用于引入试样或联用的接口

作为高效试样引入手段，溶液试样的加液、稀释、定容乃至消化等多种费时耗力的操作在流动条件下大为简化，并与预浓集和检测读出系统结合后，形成一个完整的、融为一体的分析体系，如流动注射进样与原子吸收光谱（FI－AAS）的结合是一个成功的例子。见表 2.6-15。

此外在流动注射进样与原子荧光光谱（FI－AFS）、与电感耦合等离子光谱分析（FI－ICP－AES）、与电感耦合等离子质谱分析（FI－ICP－MS）的结合，提高了分析系统的性能，改善了检出限。如在氢化物发生和冷蒸气法的原子光谱分析中的应用，见表 2.6-16。



(a) 同轴型相间隔器

(b) 锥形腔重力分相器

(c) 溶剂萃取系统

图 2.6-13　溶剂萃取装置及系统

表 2.6-14　流动注射溶剂萃取技术用于吸光度法的一些应用

测定组分	样品	试剂	波长 /nm	取样量 /μL	分析速度 /h	精度 RSD/%	检出限	线性范围
Cu（Ⅱ）	合金	双－(乙酰丙酮乙二胺)，氯仿，三氯甲烷	370	250	20	1.95		0～100 mg/L
	矿石	铜试剂，四氯化碳	437	1.5mL	20	3.5		0.1～1.3 mg/L
I^-	食盐	四氯化碳	517		34	1.3	0.34 mg/L	0～40 mg/L
Pb（Ⅱ）	饮用水	8－羟基喹啉，氯仿	608			2.0—5.0	0.99 ng/mL	1～100 mg/L
Mo（Ⅱ）	钢铁样	8－羟基喹啉，氯仿	385	250		1.7		0.11～10 mg/L
Al（Ⅲ）	天然水	8－羟基喹啉，氯仿	390		60		5.0 ng/mL	
PO_4^{3-}	环境水	苯＋异丁基甲基酮（1＋2），孔雀绿	630	30			0.3 ng/mL	0～30 ng/mL
Li	血清，尿样	1，2－二氯乙烷，刃天青	630					0.28～1.12 mg/L

注：※离子交换浓集同萃取分离结合。

表 2.6-15　在线预浓集系统用于火焰原子吸收光谱分析的一些应用及性能

待测组分	柱填充材料	洗脱剂	浓集系数	浓集效率 /min	消耗指数/mL	采样频率 /样·h⁻¹	精度 RSD /%
Pb，Cd，Cu，Zn	Chelex－100，CPG－8Q	2 mol/L HNO_3	50～100	50～100	0.10～0.2	60	1.2～3.2
Pb	Alumina	2 mol/L HNO_3	250	46	0.10	11	1.4
Cd，Fe（Ⅲ），Cr（Ⅲ），Mn（Ⅱ），Cu，Pb，Zn	Muromac A－1	2 mol/L HNO_3	46～96	10～21	0.10～.022	13	0.6～1.4

续表 2.6-15

待测组分	柱填充材料	洗脱剂	浓集系数	浓集效率/min	消耗指数/mL	采样频率/样·h^{-1}	精度 RSD/%
Pb，Cd，Cu	CPG－8Q	2 mol/L HCl	25～31	50～62	0.05～0.06	120	1.2～1.8
Cu，Cd，Pb－DDC	C_{18}	乙醇	19～25	38～50	0.06～0.07	120	1.0～1.4
Cu，Cd	C_{18}	乙醇	66，75			90	2.5～2.0
Co	501，CPG－8Q，Chelex－100	2 mol/L HNO_3	48	48	0.31	60	1.7
Au	罗丹宁螯合纤维	硫脲	25	25	1	60	1.9
Cd－DDC	编结反应器，无填充物	IBMK	66	61	0.06	55	1.3～2.3
Au－Cl 络合物	XAD－8	乙醇	35	35	0.14	60	1.4

表 2.6-16　FI－ICP－AES 及 FI－ICP－MS 系统一些应用及性能

检测手段	测定元素	试样基体	主要特点	检出限/ng·mL^{-1}
ICP－AES	As，Sb	镍铁合金	非水介质	
	As，Se，Sb，Bi，Cd，Cr，Cu，Fe，MnNi，Pb	钢，飞灰，水样	氢化物与非氢化物形成元素，同时测定	
	As	铜合金	用柱分离基体	0.9 μg/g
ICP－MS	As，Sb，Bi，Hg	水，海水	原位雾化及蒸气发生	0.003，0.017，0.003，0.17
	Pb	水	U 形管分离器	1.2
	As，Sb，Sn，Bi，Se，Te	钢	无需基体匹配	15～120
	Cd	底泥，水，尿	FI 同位素稀释	0.026

另一个应用是流动注射技术作为联用的接口，它的使用使联用后的总体效率更高，效果更好，如以流动注射作为接口实现高效液相色谱与原子吸收光谱联用（HPLC－FI－AAS），又如流动注射在线柱分离——萃取分离——原子吸收光谱联用等。

3.2.3　流动注射技术拓展了分析方法

（1）流动注射技术用于分光光度分析

在与 FIA 联用的多种检测中涉及到多种分析方法，如分子荧光、化学发光、电分析方法等，其中分光光度检测因其结果简单，价格低廉应用最为普遍，并且扩展了分光光度方法应用范围。

1）拓宽可利用的化学反应的范围　传统的分光光度测测定是在反应平衡稳定状态下进行的，一些不稳定的反应不能被利用。而在 FIA 体系中测定结果的精度是建立在反应时间与混合状态高度重现的基础上的，因此，即使反应或试剂不稳定，仍然可以得到不亚于稳定反应的测得结果，这便拓宽了分光光度法定量分析可利用的化学反应的范围。

例如把碘的定性 Feigel 反应用于该元素的定量测定。测定是基于碘对氯胺 T 与四元碱的催化反应的产物在 605 nm 有最大吸收。反应的灵敏度和选择性都很好，但产物不稳定，在 45 s 内迅速褪色转为淡黄色，在 FI 条件下利用这一反应进行定量则变成一件相对容易的事情，在碘的浓度为 10 μg/L 时，RSD 达 0.6%，检出限为 0.2μg/L，分析速度为 90 样/h。

2）差速动力学分光光度法　差速动力学分光光度法是利用结构和性质相似的两个或多个组分与同一试剂反应动力学性质的差异，选择性地测定其中某一组分，或同时测定多个组分。这种动力学性质的差异会随时间而消失。当使用流动注射技术时，通过灵活多样的进样方式和流路形式，严格地控制反应的延迟时间和整个反应过程，能够比较容易地测量到这种差异，从而提高方法的选择性。

例如大环卟啉类水溶性化合物是光度分析法中测定金属离子灵敏度最高的几种显色剂之一，但存在着选择性差的缺点。在研究了 Pb（Ⅱ）和其他金属离子与 meso－四－（4－三甲氨基苯）卟啉［T（4－AP）P］反应的动力学性质后，发现在室温和 pH＝10 的条件下 Pb（Ⅱ）与这种试剂的反应速率很快。利用了 Pb（Ⅱ）与其他金属离子的反应速率差异，及反应开始的 30s 内受共存离子［Fe（Ⅱ）除外］的影响小的特点，采用 FI 技术成功地测定了陶瓷浸泡液和人发中 Pb＝（Ⅱ）。

3）利用流动注射停流技术　利用流动注射的特有技术——停流技术，提高分析方法的灵敏度，扣除空白和消除测定中的某些干扰。

例如利用 FI 停流技术和长光路吸收池改善了吡啶巴比妥酸测定 CN^- 的分析方法提高分析方法的灵敏度。在室温条件下测定了 3～300 μg/L 的 CN^-，采样频率为 60 样/h。

（2）流动注射技术用于过程分析

过程分析是指分析过程的采样、预处理（包括分离）、测量、数据的解析等全部或部分功能，实时地成为化学过程的一部分，并应用这些信息去控制或优化化学过程。流动注射技术已在过程分析中得到应用。

过程流动注射分析（PFIA）与连续流动分析（CFA）是两个不同的概念。

20 世纪 50 年代后期，Skeggs 首先提出连续流动分析的

概念，在溶液自动分析领域出现了一次重要变革。连续流动分析技术把分析试样溶液与试剂从传统的试管、烧杯等容器中转入管道中，用气泡切断管道流动液流，以保持试样溶液的完整性，在连续流动中完成试样溶液与试剂的混合、反应，并达到平衡状态。据此，发展成为溶液处理的自动分析仪器，在 20 世纪 60、70 年代得到了一定的普及。

而在连续流动分析基础上发展起来的流动注射分析技术，则与它有完全不同的原理。流动注射技术的实验操作中，试样溶液与试剂在管道中流动时，并不用气泡切断，而是边流动边混合、反应，在高度重现的非平衡状态下完成测量。为适应过程流动注射分析的需要，已开发出适用于过程分析的输液系统，如计算机控制的注射泵。流动注射技术在过程分析中得到普及应归功于它的简便，仪器对环境有强的适应能力，以及它和多种技术的联用时可作为溶液处理系统，包括样品引入、浓缩或稀释等。

在过程流动注射分析中最常用的检测技术是分光光度技术及电化学分析技术。一种以发光二极管作光源，光电二极管为光电转化元件，以光纤为光路介质的检测器，结构紧凑耐用，造价低廉。光纤化学传感器与流动注射联用已用于过程监测，最常用的电化学检测技术是电导法和电位法（包括 pH 电极、离子选择性电极、金属电极以及生物电化学传感器）。例如用离子选择性电极监测氰化物，以监控冶金工业中氰化物浸提工艺的过程物流。另外，样品的在线处理技术的运用，可实现在线过滤、在线渗析、在线消化，扩大了在线测量方法的范围。顺序注射技术可以使用同一装置完成不同项目的分析而不需要改变流路设置。

总之，从 Ruzicka 和 Hansen 首次提出了流动注射分析概念以来，不仅触发了分析化学实验室操作技术一次根本性的变革，而且开发了非平衡条件下的分析化学的一个全新领域。FIA 作为分析自动化的主要技术途径，已与分析化学各个分支学科相结合，发展迅速，对现代分析化学的发展起到重要的促进作用。

编写：吴性良（复旦大学）
朱万森（复旦大学）
郑志坚（复旦大学）

参考文献

1 机械工业部科技与质量监督司等．机械工程材料测试手册：化学卷．沈阳：辽宁科学技术出版社，1996
2 第一机械工业部上海材料研究所吴诚等．金属材料化学分析方法．第2分册．北京：机械工业出版社，1982
3 （美）J.A. 迪安（John A. Dean）主编．分析化学手册．常文保等译校．北京：科学出版社，2003
4 吴诚．金属材料化学分析300问．上海：上海交通大学出版社，2003
5 朱良漪主编．分析仪器手册．北京：化学工业出版社，1997
6 吴性良，朱万森，马林．分析化学原理．北京：化学工业出版社，2004
7 方禹之主编．分析科学与分析技术．上海：华东师范大学出版社，2002
8 R. Kellner, J. – M. Mermet, M. Otto, H. M. Widmer 等编著．分析化学．李克安，金钦汉等译．北京：北京大学出版社，2001
9 鄢国强主编．材料质量检测与分析技术．北京：中国计量出版社，2005
10 邱德仁．工业分析．上海：复旦大学出版社，2003
11 杭州大学化学系分析化学教研室编．分析化学手册．第2分册．第2版．北京：化学工业出版社，1997
12 彭崇慧等．定量化学分析简明教程．北京：北京大学出版社，1997
13 （德）鲁道夫·博克著．分析化学分解方法手册．谢长生，朱泳谊，陈文新译．贵阳：贵州人民出版社，1982
14 张孙玮等编．现代化学试剂手册：（第2分册）．北京：化学工业出版社，1987
15 彭图治，王国顺主编．分析化学手册．第4分册．第2版．北京：化学工业出版社，1999
16 高小霞等．电分析化学导论．北京：科学出版社，1986
17 漆德瑶，计韧锋．近代电位分析法．合肥：安徽教育出版社，1996
18 虞振新，王昌益，朱元保．离子选择电极分析应用指南．昆明：云南人民出版社，1986
19 严辉宇．库仑分析．北京：新时代出版社，1985
20 柯以侃，董慧茹主编．分析化学手册：第3分册．第2版．北京，化学工业版社，1998
21 陈国珍，黄贤智，刘文远，郑朱梓，王尊本．紫外－可见分光光度法．北京：原子能出版社，1983
22 罗庆尧，邓延倬，蔡汝秀，曾云鹗．分光光度分析．北京：科学出版社，1992
23 杨武，高锛章，康敬万．光度分析中的高灵敏度反应及方法．北京：科学出版社，2000
24 陈国珍，黄贤智，郑朱梓，许金钩，王尊本．荧光分析法，第二版．北京：科学出版社，1990
25 邱德仁．原子光谱分析．上海：复旦大学出版社，2002
26 李安模，魏继中．原子吸收及原子荧光光谱分析．北京：科学出版社，2000
27 邓勃、何华焜，原子吸收光谱分析．北京：化学工业出版社，2004
28 江祖成，田笠卿，陈新坤，胡斌，冯永来．现代原子发射光谱分析．北京：科学出版社，1999
29 吉昂，陶光仪，卓尚军，罗立强．X射线荧光光谱分析．北京：科学出版社，2003
30 （美）E. 埃弗森主编．材料科学与技术丛书：第2A卷，材料的特征检测．叶恒强等译．北京：科学出版社，1998
31 Lachance G R, Claisse F. Quantitative X – ray Fluorescence Analysis, Theory and Application. John Wiley & Sons, 1994
32 Van Grieken R E, Markowicz A A. Handbook of X – Ray Spectrometry, Method and Techniques. Marcel Dekker Inc, 1993
33 范康年主编．谱学导论．北京：高等教育出版社，2001
34 马礼敦主编．高等结构分析．上海：复旦大学出版社，2002
35 王宗明等．实用红外光谱学．北京：石油工业出版社，1990
36 梁晓天主编．现代实验仪器的应用．北京：北京科技出版社，1988
37 K.E. 贾维斯、A.L. 格雷、R.S. 霍克著．电感耦合等离子体质谱手册．尹明、李冰译．北京：原子能出版社，1997
38 卢佩章，戴朝政，张祥民．色谱理论基础．第2版．北京：科学出版社，1997
39 俞惟乐，欧庆瑜等．毛细管气相色谱和分离分析新技术．北京：科学出版社，1999
40 周良模等．气相色谱新技术．北京：科学出版社，1998
41 邹汉法、张玉奎、卢佩章．高效液相色谱法．北京：科学出版社，2001
42 牟世芬，刘开录．离子色谱．北京：科学出版社，1986
43 方肇伦等．流动注射分析法．北京：科学出版社，1999



第 3 篇

常用材料化学成分分析

主 编 吴 诚 鄢国强 马冲先 卓尚军
编 写 马冲先 卓尚军 唐振新 张宏鹤
戴亚明 李莎莎 陶美娟 刘 英
伍 星 郑永章 申如香 孙伟燕
王安宝
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 钢铁材料分析方法

1 钢铁材料化学分析方法

工程领域上最广泛应用的金属材料是铁碳合金——钢和铸铁，它们的总产量比其他所有金属及合金的产量的总和还要多几百倍，我国已成为世界上第一钢铁生产和消费大国。

钢的分类方法很多，按化学成分可简单地分为碳素钢和合金钢。参照 ISO4948/1 对钢进行分类的基本准则，GB/T 13304—1991 规定了非合金钢、低合金钢与合金钢中合金元素含量的基本界限值。但本章主要还是按分析方法的特点，将钢铁材料分为纯铁、碳素钢及低合金钢；合金结构钢、不锈钢及耐热钢；高速工具钢；生铁、铸铁、球墨铸铁及合金铸铁等四大类。

1.1 纯铁、碳素钢及低合金钢的化学分析方法

碳素钢是指含碳量 w（C）$<2.06\%$，并含有少量锰、硅、硫、磷等元素的铁碳合金，工业纯铁的含碳量 w（C）$<0.04\%$。这些元素有的是由于冶炼脱氧等生产工艺的需要而加入的，如锰和硅；有的是冶炼过程中无法完全除净的，如硫、磷、氧、氮和氢；有的则是偶然加入的，如镍、铬和铜，其中铬和镍往往是从废合金钢中带入的，铜是由于某些矿石所特有的。这些元素的存在对钢的性能产生直接的影响。这里所说的低合金钢系指合金元素总含量≤5%的合金钢，主要是指低合金高强度结构钢。纯铁、碳素钢及低合金钢的化学分析方法列于表 3.1-1 中。

表 3.1-1 纯铁、碳素钢及低合金钢的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	（1）CAS-OP 光度法 w（Al）：0.002%～0.20%	称取 0.100 0 g 试样，置于 100 mL 石英锥形瓶或烧杯中。加约 5 mL 混合酸（1 份盐酸、1 份硝酸和 1 份水相混合），加 2 mL 高氯酸，蒸发至冒白烟，保持 1～2 min，冷却，加水约 10 mL，加 20 mL 缓冲溶液 A（称取 120 g 无水乙酸钠或 200 g $NaAc \cdot 3H_2O$，溶于 500mL 水中，加含 0.3 g 硫酸铁或氯化铁的溶液，煮沸，使氢氧化铁沉淀，以净化试剂。过滤，加入 30 mL 冰乙酸，用水稀释至 1 L，贮于塑料瓶中），此时溶液的 pH 约为 4，加 10 mL 铜试剂溶液（200 g/L），移至 50 mL 广口量瓶中，用水稀释（此时溶液的 pH 约为 4.6）至刻度，摇匀，放置数分钟，干滤。吸取 5.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中 显色液：加约 25 mL 水，1 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），5 mL CAS 溶液（0.5 g/L），1 mL 乳化剂 OP 溶液（1+199），8 mL 缓冲溶液 B（称取 160 g 无水乙酸钠或 270 g $NaAc \cdot 3H_2O$，溶于 500 mL 水中，净化处理同缓冲溶液 A，过滤后稀释至 1 L，加入 5 g 氢氧化钠，贮于塑料瓶中），用水稀释至刻度，摇匀 参比液：同上操作，仅在加抗坏血酸溶液后加 5 滴氟化铵溶液（10 g/L） 放置 20～25 min（室温 10℃时，放置 1 h）后，用 2 或 3 cm 吸收皿，以参比液作参比，在波长 640 nm 处测量吸光度
	（2）铜铁试剂分离-CAS 光度法 w（Al）：0.010%～0.50%	1）酸溶铝：称取 0.100 0 g 试样，置于石英烧杯中，加 6 mL 盐酸、1 mL 硝酸，缓缓加热溶解（如不易溶解时，适当补加盐酸和硝酸），加 3 mL 高氯酸，继续加热蒸发至冒高氯酸烟（试样中含铬达 400 μg 时，将铬氧化至六价，分次滴加盐酸使铬形成氯化铬酰驱除）并蒸发至近干，稍冷，加 30 mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温 2）酸不溶铝：称取 0.500 0 g 试样，置于石英烧杯中，加入 12 mL 盐酸、2 mL 硝酸，缓缓加热溶解（不容易溶解时，补加适量盐酸或硝酸），加 5 mL 高氯酸，继续加热蒸发至冒烟，稍冷，加 60 mL 水溶解盐类，用加少量纸浆的慢速滤纸过滤，沉淀全部移入滤纸中，用盐酸溶液（5+95）洗涤滤纸及沉淀 7～8 次，再用水洗 2～3 次，弃去滤液，残渣和滤纸置于铂坩埚中，干燥灰化后，于 600℃灼烧 10～15 min，冷却，加 1.5 g 焦硫酸钠熔融，冷却，铂坩埚外壁用水洗净后，置于原烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1）溶解熔块，用水洗净，取出坩埚，冷却 将上述得到的溶液分别移入 100 mL 容量瓶中，控制溶液体积约 60 mL，加 8 mL 盐酸，冷却至 15℃以下，立即在摇动下加入 20 mL 铜铁试剂溶液（60 g/L），用水稀释至刻度，充分摇匀，放置 1～2 min，用慢速滤纸过滤 移取 50.00 mL 滤液［w（Al）＞0.35%时，移取 25.00 mL］，置于石英烧杯中，加 10 mL 硝酸、2 mL 高氯酸，加热蒸发至冒烟，稍冷，用水洗表面皿及杯壁，再加 1 mL 硝酸，继续加热蒸发至冒烟（不能蒸干），使铜铁试剂完全分解并浓缩至体积约 0.5 mL。此时试液应是无色或微黄色。加 10 mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温，移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀 w（Al）＝0.010%～0.10%时，移取 10.00 mL 试液两份；w（Al）＝0.10%～0.50%时，移取 5.00 mL 试液两份；测酸不溶铝时，取 20.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中 显色液：加 2 滴 2，4-二硝基酚溶液（2 g/L），滴加氨水（1+5）至溶液呈黄色，再滴加硝酸（1+20）至黄色恰好消失，并过量 2 mL，依次加入 1 mL 抗坏血酸溶液（5 g/L），1 mL 硫代硫酸钠溶液（10 g/L），2.0 mL CAS 溶液（1 g/L），2 mL 六亚甲基四胺溶液（250 g/L）。每加一种试剂后必须摇匀，用水稀释至刻度，混匀 参比液：操作同显色液，在加 CAS 溶液前用塑料滴管滴加 5 滴氟化铵溶液（2 g/L），随同试样做两份空白试验 放置 5 min 后，用 1～2 cm 吸收皿，以参比液为参比，于波长 550 nm 处测量其吸光度



续表 3.1-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
As	(1) 蒸馏分离-钼蓝光度法 w(As): 0.000 5%~0.10%	称取 0.500 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加入 15 mL 盐酸-硝酸混合酸（5+1）。缓慢加热使试样全部溶解，冷却，加入 20 mL 硫酸（1+1）于电热板上缓慢蒸发除去大部分硝酸后，移到高温处冒硫酸浓烟，取下，冷却。将处理好的试液转移到蒸馏瓶中，用约 10 mL 的水冲洗表面皿及杯壁并入蒸馏瓶中，用冷水冷却后，加入 20 mL 盐酸，20 mL 硫酸肼和溴化钾混合溶液（2.5 g 硫酸肼、10 g 溴化钾溶解到 100 mL 水中），于低温电炉中加热蒸馏。蒸馏液用 30 mL 硝酸（1+1）吸收（吸收液的烧杯置于冷却水烧杯中）。到温度达到 112~114℃时，蒸馏约 20 min 后，升温至 125℃时停止加热，取下蒸馏瓶，用水冲洗出水管的下端，洗涤液并入吸收液烧杯中，加入 3.5 mL 硫酸（5 mol/L），混匀，在低温电热板中蒸发，除去大部分的硝酸再移到高温处，加热至冒硫酸白烟，取下，稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，再次蒸发至冒硫酸白烟，取下，稍冷，用水冲洗表面皿，将溶液转移到 50 mL 的容量瓶中 加入 2.5 mL 钼酸铵溶液（10 g/L）、2.5 mL 硫酸肼（0.6 g/L），用水稀释到刻度，混匀。于沸水浴中加热 10 min，取出，流水冷却至室温，将部分溶液移到 3 cm 的吸收皿中，以水为参比，于波长 840 nm 处测量其吸光度。随同做空白试验 上述所用的试剂尽可能采用优级纯或超纯试剂
	(2) 次磷酸钠还原-碘量法 w(As): 0.01%~3.00%	根据不同的砷含量，称取 0.100 0~2.000 0 g 试样于 300 mL 锥形瓶中，加入 10~30 mL 王水，低温加热溶解后，加入 3~7 mL 高氯酸，继续加热冒烟至蒸干，取下稍微冷却，加入 70 mL 盐酸（1+1），微热至盐类溶解。滴加氯化亚锡溶液（400 g/L）还原铁至黄色消失，加 1 mL 氯化铜溶液（100 g/L），加入 10 g 次磷酸钠，摇动使其溶解，然后在锥形瓶口塞上插有 ϕ6~8 mm，长 500~600 mm 的玻璃管的橡皮塞，加热微沸 30 min，取下，流水冷却至室温。取下塞子，用次磷酸钠-盐酸洗液［5 g 次磷酸钠溶解于 1 000 mL 盐酸（91+3）中］洗涤玻璃管和塞子，用垫有脱脂棉并加有纸浆的漏斗过滤，用次磷酸钠-盐酸洗液洗涤锥形瓶及沉淀 6~7 次，再用氯化铵溶液（50 g/L）锥形瓶和沉淀 12~14 次。将所得的沉淀连同纸浆脱脂棉转移到原来的锥形瓶中，用 15 mL 碳酸氢钠饱和溶液洗涤漏斗，洗液并入锥形瓶中，用一小片滤纸将漏斗及锥形瓶口擦拭干净，将滤纸放入锥形瓶内，振摇使纸浆及脱脂棉散开，在摇动下加入碘标准溶液至黄色不退，并过量 3~5 mL，用少量水吹洗瓶壁，放置数分钟，使砷全部溶解，加水至约 70 mL，用亚砷酸钠标准溶液回滴至无色，并过量数毫升，加入 2 mL 淀粉溶液（10 g/L），再用碘标准溶液滴定至淡蓝色为终点
B	姜黄素直接光度法 w(B): 0.000 1%~0.012%	根据硼含量，称取适量如下：w(B) ≥0.000 1%~0.006%，称 1.000 0 g；w(C) >0.006%~0.012%，称 0.500 0 g。与试料分析平行，根据所用试料量，对同量的纯铁进行分析。由此得到空白溶液的吸光度（A_b）和空白补偿液的吸光度（A_{bc}）。将试料置于 100 mL 石英烧杯中，加 10 mL 盐酸，5 mL 硝酸，盖上石英表面皿，室温溶解。溶解完全后，小心加入 10 mL 磷酸，5 mL 硫酸。加热至产生硫酸白烟，将反应烧杯放在铝合金托孔中，置于 290℃热源上加热 30 min，产生白烟后小心盖上石英盖。为防止杯壁附着颗粒，不时晃动烧杯。取下烧杯，冷却，往糊状溶液中加 30 mL 水，加热，搅拌溶解 显色液：取 1.00 mL 试液置于 100 mL 预先洗净并干燥的聚丙烯容量瓶中。边摇边加入下列试剂，混匀时应避免与瓶塞接触：6 mL 乙酸-硫酸混合酸（1+1），应避免移液管与容量瓶颈壁接触，混匀；6 mL 姜黄素乙酸溶液（1.25 g/L）。盖上瓶塞，混匀。放置 2.5 h，使显色完全。1.00 mL 磷酸，使显色稳定。摇匀，放置 30 min；30 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液。溶液变成橘黄色，盖上、摇匀，放置 15 min 补偿液的配置：移取 1.00 mL 试液于 100 mL 预先洗净并干燥的聚丙烯容量瓶中。加入 0.2 mL 氟化钠溶液（40 g/L）至瓶底，仔细混匀。放置 1 h。以下操作同上 以水为参比，用 2 cm 吸收皿，于波长 543 nm 处，对显色液和补偿液进行光度测定。由此测得试液吸光度（A）和补偿液吸光度（A_C）
C	(1) 碱石棉重量法 w(C): 0.10%~5.00%	试样置于高温炉中（1 250℃）通氧燃烧，调节好氧气流速（1 500 mL/min，待试样燃烧完全，减速通氧 600~1 000 mL/min），碳氧化成二氧化碳，以已知质量的内装碱石棉的吸收瓶吸收二氧化碳，吸收 5 min，以确保二氧化碳的完全吸收。由吸收瓶的增量，计算试样中碳的含量。为获得准确的分析结果，燃烧后的混合气体需通过装有脱脂棉的除尘管除去氧化物及其他粉尘；通过装有重铬酸钾-硫酸饱和溶液的洗瓶和装有无水高氯酸镁的干燥塔，以除去三氧化硫、二氧化硫以及水分等干扰组分
	(2) 气体容量法 w(C): 0.10%~2.00%	各称取 1.000 g 试样和与试样同类型的钢铁标准样品，置于经 1 100℃预先灼烧过的瓷舟中，加合适的助熔剂（如 1.0 g 锡粒），置于高温炉中（1 250℃）通氧燃烧。根据仪器的说明书进行操作，使碳氧化成二氧化碳，混合气体经除硫管除硫后，收集于量气管，然后以氢氧化钾溶液吸收其中的二氧化碳。吸收前后的体积之差为二氧化碳体积，在量气管中读取结果或在电脑上显示结果。由此得到碳的含量 分析结果为碳的绝对值，方法的准确度较高，但测定低含量碳时误差较大
	(3) 非水滴定法 w(C): 0.01%~5.0%	试样置于高温炉中（1 250℃）通氧燃烧，使碳氧化成二氧化碳。在非水溶剂（甲醇、乙醇、丙酮、乙醇胺、二甲基甲酰胺等）通过加入适当的稳定剂，并采用混合指示剂，进行中和滴定。非水滴定体系可分为甲醇-丙酮和乙醇-有机胺体系两大类，且大多为补充滴定 适合于低含量碳和常量碳的测定



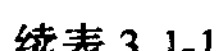
续表 3.1-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
C	(4) 红外吸收法 w（C）：0.001% ~ 5%	1）仪器校准：选取与试样同类型但不同碳含量的三个以上钢铁标准样品，称取 0.500 0 g 置于 1 100℃预先灼烧的陶瓷坩埚中，加入 1.5 g 钨粒（或钨锡粉）助熔剂后，放到高频炉中通氧燃烧（根据仪器的说明书进行操作）。高频炉可产生 13.6 MHz 的感应电流，其温度最高可以达到 1 900℃，此时试样一般都能完全熔融，并有二氧化碳和二氧化硫等其他气体生成，混合气体用氧气做载气进入除尘器过滤器除去粉尘，经过内装高氯酸镁的干燥器对气体进行干燥，除去水分；然后混合气体先后进入硫和碳的红外检测器进行检测，根据压力固定的气体其吸收红外线能量与气体的浓度成正比的原理，测出二氧化碳气体进入红外吸收器后能量的变化值可计算出含碳量，最后在电脑屏幕上显示结果。用此结果校准仪器，求得换算系数 2）样品分析：称取 0.500 0 g 试样，同上操作，电脑屏幕直接显示碳的结果 二氧化碳特征吸收波长为 4.27 μm。本方法适合于各种含量碳的测定
Cr	(1) DPC 光度法 w（Cr）：0.01% ~ 1.0%	称取 0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加入 20 mL 硫酸（5+95），低温加热溶解，滴加 4 mL 硝酸（3+5）氧化。煮沸 1~2 min，驱尽氮的氧化物。取下冷却，将溶液移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液可以用作铬、铜、锰、钒等元素的系统分析 分取 2.00 mL 溶液，置于 100 mL 锥形瓶中，加水至约 20 mL，煮沸，滴加 2 滴高锰酸钾溶液（10 g/L），微沸 2 min，冷却，移入 50 mL 容量瓶中，用少量水洗涤锥形瓶，加 4 mL 磷酸（1+1），5 ml 脲溶液(100 g/L)，滴加亚硝酸钠溶液（3 g/L）至红色褪尽，用水稀释至约 40 mL，准确加入 2 mL DPC 溶液（5 g/L），用水稀释至刻度 根据铬含量，选用 1~3 cm 吸收皿，以水为参比，于波长 540 nm 处测量吸光度
	(2) 碳酸钠分离-DPC 光度法 w（Cr）：0.005% ~ 0.50%	称取 0.200 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸（1+3），加热溶解（如不溶可加盐酸助溶），加 5 mL 硫酸（1+1），加热蒸发至冒烟，稍冷，加 30 mL 水，加热溶解盐类。加 2 mL 高锰酸钾溶液（10 g/L），煮沸至二氧化锰全部沉淀，用水稀释至 80~90 mL，在搅拌下分次缓慢加入 30 mL 碳酸钠溶液（200 g/L），缓缓加热煮沸 2~3 min。流水冷却至室温，移入 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。用双层中速滤纸干滤 分取适量滤液（铬量控制在 2~20 μg），置于 100 mL 容量瓶中，加 4.0 mL 硫酸（1+6）。用水稀释至约 90 mL，加 3.0 mL DPC 溶液（2.5 g/L），混匀，以水稀释至刻度，混匀 将部分溶液移入 2~3 cm 吸收皿中，以下操作同上法（1）
Cu	(1) BCO 光度法 w（Cu）：0.02% ~ 2.50%	试样溶解同本表中铬的测定方法（1）[试样中 w（Cu）≥1.2%时，可以减少称样量至 0.200 0 g]。分取 2.00~5.00 mL 溶液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中 显色液：加 5 mL 柠檬酸铵（500 g/L），约 20 mL 水，加数滴中性红指示剂溶液（10 g/L 乙醇溶液），用氨水（1+1）调节至溶液由红变黄，并过量 4~5 滴，加 10 mL BCO 溶液（0.5 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 参比液：同显色液，仅不加 BCO 溶液 将部分溶液移入 1~5 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 600 nm 处测量吸光度
	(2) 新亚铜灵-三氯甲烷萃取光度法 w（Cu）：0.010% ~ 1.00%	称取试样 0.250 0 g [w（Cu）=0.010% ~0.100%，称 0.500 0 g]，置于 150 mL 锥形瓶中，加 20 mL 盐-硝混合酸（3 份盐酸、1 份硝酸和 3 份水相混合）。加热溶解试样（高硅试样加适量氢氟酸助溶），加 5 mL 高氯酸，继续加热蒸发至冒高氯酸烟，高氯酸残留量在 1 mL 以下，稍冷。加 20 mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温，将试液定容于 100 mL，混匀 显色液：分取 5.00 mL 试液 [w（Cu）=0.010% ~0.10%时，分取 10.00 mL]，置于 125 mL 分液漏斗中，用水稀释至约 25 mL。加 10 mL 柠檬酸钠溶液（300 g/L）、5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），混匀。加 5 mL 新亚铜灵乙醇溶液（1 g/L），混匀，加 10 mL 三氯甲烷，振摇 30 s，静置分层后，将有机相通过脱脂棉过滤于干燥并盛有 5 mL 无水乙醇的 25 mL 容量瓶中。于分液漏斗中再加入 5 mL 三氯甲烷，振摇 15 s，静置分层后，将有机相合并于 25 mL 容量中，用无水乙醇稀释至刻度，混匀 将显色液倒入 1~3 cm 吸收皿中，以试剂空白为参比。于波长 456 nm 处测量其吸光度
Mn	(1) 高碘酸盐氧化光度法 w（Mn）：0.010% ~ 2.00%	称取 0.100 0 ~ 0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 15 mL 硝酸（1+4）（高硅试样加 3~4 滴氢氟酸），低温加热溶解。加 10 mL 磷酸-高氯酸混合酸（3 份磷酸和 1 份高氯酸，混匀）。加热蒸发至冒高氯酸烟，稍冷，加 10 mL 硫酸（1+1），用水稀释至约 40 mL。加 10 mL 高碘酸钾（钠）溶液 [50 g/L，称取 5 g 高碘酸钾（钠），置于 250 mL 烧杯中，加 60 mL 水，20 mL 硝酸，温热溶解后，冷却。用水稀释至 100 mL，混匀]，加热至沸并保持 2~3 min（防止试液溅出）。冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中，用不含还原物质的水稀释至刻度，混匀 将部分显色液移入 1~3 cm 吸收皿中，向剩余的显色液中，边摇边滴加亚硝酸钠溶液（10 g/L）至紫红色刚好褪去，将此溶液移入另一吸收皿为参比，于波长 530 nm 处测量吸光度 采用电解锰配制锰标准溶液时，需预先放在硫酸（5+95）中漂洗，待表面氧化锰洗净后，取出，立即用蒸馏水反复洗净，再放在无水乙醇中洗 4~5 次，取出放在干燥器中干燥后方可使用 氧化光度法测定锰时应使用不含还原物质的水：将去离子水（或蒸馏水）加热煮沸，每升用 10 mL 硫酸（1+3）酸化，加几粒高碘酸钾（钠），继续煮沸数分钟，冷却后使用



续表 3.1-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Mn	(2) 过硫酸铵氧化光度法 w(Mn): 0.01%~2.0%	试样溶解同本表中铬的测定方法(1)。分取 5.00 mL 溶液，置于 150 mL 锥形瓶中，加 20 mL 定锰混合酸[1 L 溶液中含 12 mL 硫酸、15 mL 硝酸、15 mL 磷酸及 0.08 g 硝酸银]，加热近沸，加 5 mL 过硫酸铵溶液(150 g/L)，煮沸 0.5~1 min，冷却，将溶液移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将部分显色液倒入 1~3 cm 的吸收皿中，在剩余溶液中加数滴亚硝酸溶液(3 g/L)，摇匀，使高锰酸的紫红色褪去。以此作参比溶液，于波长 530 nm 处测量吸光度
	(3) 亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法 w(Mn): 0.10% ~ 2.50%	将试样[w(Mn) =0.1%~1.0%，称 0.500 0 g；w(Mn) =1.0%~2.5%，称 0.250 0 g]置于 300 mL 锥形瓶中，加 30 mL 混合酸(1 L 溶液中含硫酸及磷酸各 150 mL)，加热溶解后，滴加硝酸破坏碳化物，煮沸驱除氮的氧化物，加水稀释至约 80 mL。加 10 mL 硝酸银溶液(5 g/L)、10 mL 过硫酸铵溶液(200 g/L)，低温加热煮沸 45 s，取下放置 2 min，再用流水冷却至室温，加 10 mL 氯化钠溶液(4 g/L)，摇匀，立即用亚砷酸钠-亚硝酸钠标准溶液(1 L 溶液中含 1.63 g 亚砷酸钠和 0.86 g 亚硝酸钠)以恒速进行滴定(不超过 6 mL/min)，当溶液呈微红色时，以更慢的速度滴定至粉红色消失为终点。按滴定度计算试样中的锰量
Mo	DBHPF 光度法 w(Mo): 0.001% ~ 0.01%	称取 0.250 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 10 mL 硝磷混合酸溶液(1 L 溶液中含 165 mL 磷酸、115 mL 硝酸)，加热溶解，煮沸至溶液冒小气泡，补加少量水后，滴加 2~3 滴高锰酸钾溶液(40 g/L)，继续加热 30 s 左右，滴加亚硝酸溶液(50 g/L)至溶液清亮，煮沸，冷却，移入 50 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，摇匀 分取 10.00 mL 试液，置于 25 mL 容量瓶中，加 1 mL 尿素溶液(200 g/L)，1 mL OP 溶液(5+95)和 1.5 mL DBHPF 溶液(0.4 g/L)，用水稀释至刻度，混匀 将部分溶液倒入 2 cm 吸收皿中，以不含钼的铁基试剂空白作参比，于波长 530 nm 处测量吸光度
Nb	(1) 氯代磺酚 S 光度法 w(Nb): 0.010%~0.50%	称取 0.500 0 g 试样[w(Nb) ≥0.1%时，称取 0.200 0 g]，置于 150 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 硫磷混合酸(将 160 mL 硫酸小心地倒入 760 mL 水中，稍冷，加入 80 mL 磷酸，混匀)，加热使试样溶解，小心滴加硝酸至激烈反应停止，继续加热至冒烟约 30 s。取下，稍冷。沿杯壁加入 20 mL 酒石酸溶液(300 g/L)，加热煮沸至盐类全部溶解。取下，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀 移取 5.00 mL 试液置于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL EDTA 溶液(10 g/L)、20 mL 盐酸(1+1)、5 mL 乙醇、3.0 mL 氯代磺酚 S 溶液(0.5 g/L)，以水稀释至刻度，混匀 放置 40 min(若室温低于 20℃，可置于 40℃水浴中保温 10 min)。将部分溶液倒入 2~3 cm 吸收皿中，作为显色液。在剩余的显色液中(剩余溶液体积应控制一致，约 30 mL)，用塑料管滴加 0.5 mL(约 10 滴)氢氟酸，混匀，至蓝色络合物褪色后移入另一吸收皿中，以此为参比液。于波长 650 nm 处测量吸光度
	(2) XO 光度法 w(Nb): 0.010% ~ 1.60%	称取 0.100 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，用移液管准确加入 2.5 mL 盐酸，分次加入 2~3 mL 过氧化氢，待试样溶解后，加 20 mL 水，2 mL 氢氟酸(1+50)，煮沸约 1 min，使过氧化氢分解，冷却至室温，转移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取 25.00 mL 溶液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中 显色液：加入 6 mL 抗坏血酸(50 g/L)，2.0 mL XO 溶液(3 g/L)，然后加 10 mL 三氯化铝溶液(30 g/L)或 8 mL 硫酸铍溶液(40 g/L)，用水稀释至刻度，摇匀 参比液：操作同显色液，仅在加 XO 溶液前加 5 mL 氨三乙酸溶液(10 g/L) 在室温 10℃时放置 1.5 h(如用硫酸铍则放置 10 min)，室温 30℃时放置 15 min(如用硫酸铍则放置 2 min)后，用 3 cm 吸收皿，以参比液为参比，于波长 530 nm 处测量吸光度
Ni	(1) 碱性丁二酮肟光度法 w(Ni): 0.030%~2.00%	称取 0.100 0 g~0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 5~10 mL 硝酸(2+3)或盐-硝混合酸(1 份盐酸、1 份硝酸和 2 份水相混合)，加热溶解后，加 3~5 mL 高氯酸，蒸发至冒高氯酸烟氧化铬呈六价，稍冷。加少量水溶解盐类，冷却后移入 100 mL 容量瓶中[w(Ni) =0.03%~0.10%时，移入 50 mL 容量瓶中]，用水稀释至刻度，混匀。如有沉淀干滤除去。移取 10.00 mL [w(Ni) =1.00%~2.00%时，移取 5.00 mL]试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中 显色液：加 10 mL 酒石酸钠溶液(300 g/L)、10 mL 氢氧化钠溶液(100 g/L)、2 mL 丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)和 5 mL 过硫酸铵溶液(40 g/L)，用水稀释至刻度，混匀 参比液：用乙醇代替丁二酮肟溶液，其余同显色液 放置 10~20 min 后，将部分溶液移入 2~3 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 530 nm 处测量吸光度
	(2) 氨性丁二酮肟光度法 w(Ni): 0.05%~2.00%	称取 0.500 0 g 试样，置于 200 mL 锥形瓶中，溶解同上法(1)。将溶液稀释至 50 mL 容量瓶中。分取 10.00 mL 试液两份[w(Ni) =0.1%~0.5%时，分取 5.00 mL；w(Ni) =0.5%~2%时，分取 2 mL]，分别置于 50 mL 量瓶中 显色液：加入约 20 mL 水，5 mL 柠檬酸铵溶液(500 g/L)，2.5 mL 碘溶液(取 12.7 g 碘，25 g 碘化钾，加少量水溶解后，用水稀释至 100 mL，贮存于棕色玻璃中)，10 mL 氨性丁二酮肟溶液(1 g/L)，用水稀释至刻度，摇匀 参比液：用 10 mL 氨水代替氨性丁二酮肟溶液，其余同显色液 将部分溶液移入 1~3 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 530 nm 处测量其吸光度


续表 3.1-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
P	（1）磷锑钼蓝光度法 w（P）：0.01%～0.06%	称取 0.200 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸-盐酸混合酸（1+2），加热溶解，加 8 mL 高氯酸蒸发至冒高氯酸烟，继续蒸发至湿盐状，冷却，加 10 mL 硫酸（1+5）溶解盐类，滴加亚硝酸钠溶液（100 g/mL）将铬还原至低价并过量 1～2 滴，煮沸驱除氮的氧化物，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取 10.00 mL 试液两份，分别置于 25 mL 容量瓶中 显色溶液：加 2.0 mL 硫酸（1+5）、0.3 mL 酒石酸锑钾溶液（2.7 g/L）、2 mL 淀粉溶液（10 g/L）、2 mL 抗坏血酸溶液（30 g/L）（每加一种溶液均需摇匀）。加 5.0 mL 钼酸铵溶液（20 g/L），摇匀，用水稀释至刻度，混匀 参比溶液：不加钼酸铵溶液，其他同显色溶液 在 20～30℃放置 10 min。将显色溶液移入 2～3 cm 吸收皿中，以参比溶液为参比，于波长 700 nm 处测量其吸光度。减去随同试样空白的吸光度，从工作曲线上查出相应的磷量
	（2）氟化钠-氯化亚锡钼蓝光度法 w（P）：0.01%～0.08%	称取 0.100 0 g 试样置于 150 mL 锥形瓶中，加 10 mL 硝酸（1+3），加热溶解，滴加数滴高锰酸钾溶液（40 g/L）至稳定的紫红色，煮沸，有棕色二氧化锰沉淀析出后，立即滴加亚硝酸钠溶液至透明，煮沸 10 s，加 5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），摇动 5～8 s，立即加入 20 mL 氟化钠-氯化亚锡溶液（24 g/L 氟化钠溶液，使用前每 100 mL 中加入 0.2 g 氯化亚锡）。放置 2～3 min，定容于 50 mL。用 1～2 cm 吸收皿，以水为参比，于波长 660 nm 处测量其吸光度。从工作曲线上查得相应含磷量
	（3）乙酸丁酯萃取光度法 w（P）：0.001%～0.05%	称取 0.200 0～1.000 0 g 试样，置于锥形瓶，加入 20～40 mL 硝酸，加热溶解（不能溶解的可以加盐酸助溶），加入 8～15 mL 高氯酸，加热蒸发冒白烟至锥形瓶内部透明并回流 5 min，蒸发至干，冷却 加入 30 mL 硝酸（1+2）加热溶解盐类，滴加亚硝酸钠溶液（100 g/L）至铬还原成低价并过量数滴，煮沸驱除氮氧化物，冷却到室温，将溶液转移到 100 mL 容量瓶，用水稀释到刻度，混匀。从所得溶液中移取 10 mL 置于 60 mL 分液漏斗，向漏斗中加入 2～3 滴硫酸亚铁溶液（50 g/L）、15 mL 乙酸丁酯、5 mL 钼酸铵溶液（100 g/L），剧烈振荡 1 min，静置分层后，弃去下层水相，加 10 mL 盐酸（1+5），振荡 15 s，静置分层后，弃去下层水相，加 15 mL 氯化亚锡（10 g/L），振荡 20～30 s，静置分层。此时磷钼杂多酸还原并被反萃取至水相，将水相溶液部分移入到 3 cm 的吸收皿，以水做参比，于波长 680 nm 处测量其吸光度，减去随同试样空白的吸光度，从工作曲线上查出相应的磷含量
S	（1）硫酸钡重量法 w（S）：0.003 0%～0.20%	试样中的硫，经酸分解氧化后，转变为硫酸盐，用活性氧化铝色层柱吸附硫酸根，使绝大多数干扰离子得到分离，然后用氨水洗脱色层柱上的硫酸根，并在盐酸介质中加入氯化钡，生成硫酸钡沉淀，烘干后称重，再换算成硫的含量 在进行准确定量时，需要校正曲线来校正结果。校正曲线绘制：移取数份硫标准溶液，每点取 2 份，相当于 7～40 mg 硫酸钡，置于 100 mL 烧杯中，按分析步骤进行测定。将加入的硫量（相当于硫酸钡重，即理论值，g）为横坐标，以测得的硫酸钡重量（g）减去理论值所得差的平均值（校正值，g）为纵坐标，绘制工作曲线
	（2）燃烧碘量法 w（S）：0.003 0%～0.20%	1）滴定溶液浓度的标定：选取与试样同类型但不同硫含量的两个以上钢铁标准样品，称取 0.500 0 g 置于 1 100℃预先灼烧的瓷舟中，加入合适的助熔剂（如 0.5 g 五氧化二钒），放到高温炉中（1 250℃以上）通氧燃烧，使硫燃烧生成为二氧化硫，燃烧后的混合气体经除尘管除去各类粉尘，用新鲜的含有淀粉的酸性溶液吸收，生成亚硫酸，用碘或碘酸钾标准溶液滴定。根据二氧化硫的释放速度控制标准溶液的滴定速度，过量的碘被淀粉（$C_{24}H_{40}O_{20}$）吸附，生成蓝色的吸附络合物，吸收液变为浅蓝色为终点。由此计算滴定度 2）样品分析：称取 0.500 0 g 试样分析方法同上，根据滴定度和所耗标准溶液的体积数计算试样中硫的含量 燃烧碘量法测定硫受炉温、助熔剂及仪器设备等各方面因素影响，硫的转化率往往只是在某一特定条件下的一定的回收率。所以不能直接用理论值计算，只能用与组分相当的标准样品来标定滴定溶液的浓度，从而求得结果
	（3）离子选择电极法	试样用硝酸、盐酸混合酸滴加溴溶解，使试样中的硫氧化成硫酸，试样用低温蒸干驱尽硝酸，用还原剂氢碘酸－次磷酸钠转移到专用的蒸馏瓶，并在氮气流下加热蒸馏，硫酸被还原成硫化氢，用氢氧化钠溶液吸收，硫离子选择电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，铅标准溶液进行电位滴定，用铅标准溶液的耗用量来换算求得硫的含量 本方法适合于低含量硫的测定
	（4）红外线吸收法 w（S）：0.001 0%～0.35%	同本表碳的测定方法（5）。二氧化硫特征吸收波长为 7.23 μm 本方法适用于各种钢铁中不同含量硫的测定
Si	（1）还原型硅钼酸盐光度法 w（Si）：0.030%～1.00%	称取 0.100 0～0.400 0 g 试样置于 150 mL 锥形瓶中。加入 30 mL 硫酸（1+17），缓慢加热至试样完全溶解，不要煮沸并不断补充蒸发失去的水分，以免溶液体积显著减少。煮沸，滴加高锰酸钾溶液（40 g/L）至析出二氧化锰水合物沉淀，再煮沸约 1 min，滴加亚硝酸钠溶液（100 g/L）至试液清亮；继续煮沸 1～2 min（如有沉淀或不溶残渣，趁热用中速滤纸过滤，用热水洗涤）。冷却至室温，将试液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取 10.00 mL 试液二份，分别置于 50 mL 容量瓶中（一份作显色液用，一份作参比液用） 显色液：小心加入 5.0 mL 钼酸铵溶液（50 g/L）混匀。于沸水浴中加热 30 s，加入 10 mL 草酸溶液（50 g/L），混匀。待沉淀溶解后 30 s 内，加 5.0 mL 硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），用水稀释至刻度，混匀 参比液：加入 10 mL 草酸溶液（50 g/L），5.0 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），5.0 mL 硫酸亚铁铵溶液，用水稀释至刻度，混匀 将部分显色液移入 1～3 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 810 nm 处，测量显色液的吸光度



续表 3.1-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Si	(2) 重量法 w(Si): 0.1%~6.0%	根据不同的硅含量，称取0.500 0~4.000 0 g试样，置于400 mL烧杯中，加入30~60 mL盐酸、硝酸混合酸，盖上表面皿，缓慢加热至试样全部溶解（含硼钢中硼含量大于1%；或硼含量大于0.01%，而硅含量大于1%时，均要除硼。试样溶解后，将试液加热浓缩至体积为10 mL，加入40 mL甲醇，移动表面皿稍留空隙，低温缓慢挥发溶液至10 mL以下，加入5 mL硝酸，取下稍冷，用水冲洗表面皿和杯壁） 根据不同的称样量，加入20~55 mL高氯酸，加热蒸发至冒烟，盖上表面皿，继续加热使高氯酸回流15~25 min。取下稍冷，用6 mL盐酸润湿盐类，并使六价铬还原，加入100 mL热水，微热使可溶性盐类溶解，加入少量纸浆，立即用中速滤纸过滤，用淀帚将黏附在杯壁上的沉淀仔细擦下，用热盐酸（5+95）洗净烧杯，并洗涤沉淀至无铁离子［用硫氰酸铵溶液（50 g/L）检查］，再用热水洗涤三次。将滤液及洗液移入原溶样烧杯中，加热浓缩至高氯酸冒烟，并回流15~25 min。将两次所得沉淀连同滤纸置于铂坩埚中，烘干灰化，用铂坩埚盖部分盖上坩埚，在1 000~1 050℃马弗中灼烧30~40 min（灼烧时间长短视二氧化硅的数量和钢中是否含钨、钼而定），取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，反复灼烧至恒重。沿坩埚内壁加4~5滴硫酸（1+1），5 mL氢氟酸，低温加热至冒尽硫酸烟，再将铂坩埚置于1 000~1 050℃马弗炉中灼烧20 min，取出，稍冷，置于干燥器中，冷却至室温，称量，并反复灼烧至恒重 随同试样测定，按同样的操作做空白试验，得到空白值
Ti	(1) 变色酸光度法 w(Ti): 0.010%~2.50%	根据钛的不同含量，称取0.100 0~0.500 0 g试样，置于250 mL锥形瓶中，加20~30 mL王水，加热溶解（高硅试样滴加几滴氢氟酸；高碳钢试样加3~5 mL高氯酸）后，加10 mL硫酸（1+1），继续加热冒硫酸烟（溶样滴加氢氟酸时，需要取下稍冷，用水吹洗瓶壁，再加热冒硫酸烟）。将溶液稍冷，加15~30 mL水，加热溶解盐类，取下冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。按钛的不同含量，分取5.00~20.00 mL试液两份，分别置于50 mL容量瓶中 显色液：加25 mL草酸溶液（50 g/L）［移取20.00 mL试液时，加20 mL草酸溶液（100 g/L）］，7 mL变色酸溶液（30 g/L，称取3 g变色酸、0.5 g无水亚硫酸钠置于250 mL烧杯中，用少量水溶解并用水稀释至100 mL，过滤后贮存于棕色瓶中），用水稀释至刻度，混匀 参比液：不加变色酸溶液，其余同显色液 将部分溶液倒入3 cm吸收皿中，以参比液为参比，于波长490 nm处测量其吸光度
	(2) DAM光度法 w(Ti): 0.010%~2.40%	称取0.100 0 g试样（控制钛量在0.1~0.2 mg），置于250 mL锥形瓶中，加10 mL王水，低温加热溶解后，加10 mL硫磷混合酸（1 L溶液中含300 mL硫酸和300 mL磷酸），继续加热至冒硫磷酸烟30 s，取下冷却，加少量水溶解盐类，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取10.00 mL试液（含钛量大于1 mg时，分取5.00 mL）两份，分别置于50 mL容量瓶中 显色液：加5 mL抗坏血酸溶液（100 g/mL）和5 mL盐酸溶液（1+1），放置5 min，加10 mL DAM溶液（50 g/mL），以水稀释至刻度，于室温放置40 min以上（如试样含铌、钼，则需放置1 h） 参比液：除不加DAM溶液外，其余同显色液 将部分显色液倒入1~2 cm吸收皿中，以参比液为参比，于波长390 nm处测量其吸光度
V	(1) 二苯胺磺酸钠光度法 w(V): 0.010%~1.00%	试样溶解同本表中铬的测定方法（1）。如有黑色不溶碳化物，应改用硫-磷混合酸或高氯酸溶解。分取2.00 mL试液［w(V)＜0.10%时，分取10.00 mL］，置于50 mL容量瓶中［用高氯酸溶解的试样溶液，加入约10 mL水，2滴过氧化氢，煮沸，使铬（VI）还原］，加20 mL硫酸（1+1），约0.5 g脲，滴加高锰酸钾溶液（3 g/L）至溶液呈微红色，放置1~2 min后，滴加亚硝酸钠溶液（3 g/L）至红色消褪，沿瓶壁加入2~3 mL亚砷酸溶液（0.5 g As_2O_3 溶于100 mL水中，加1 g无水碳酸钠，加热溶解），再滴加2~3滴亚硝酸钠溶液（3 g/L），加7 mL磷酸，用水稀释至刻度。摇匀后准确加入1.0 mL二苯胺磺酸钠溶液（0.5 g/L），摇匀 将溶液倒入2~3 cm的吸收皿中，在剩余溶液中加数滴硫酸亚铁铵溶液（c=0.05 mol/L），使紫色消褪，以此作为参比液，于波长530 nm处测量其吸光度
	(2) 钽试剂萃取光度法 w(V): 0.010%~0.50%	称取0.100 0 g试样［w(V)＜0.10%时，称0.500 0 g］，置于200 mL烧杯中，加15mL盐酸（1+1），加热，分次滴加5 mL硝酸，加热至试样完全溶解。稍冷，加8 mL硫酸，8 mL磷酸，继续加热蒸发至冒烟。此时如有碳化物未被破坏，则滴加硝酸再蒸发至冒烟，反复进行至碳化物全部被破坏为止。稍冷，加50 mL水，加热溶解盐类，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。有沉淀时需干过滤 移取10.00 mL试液置于60 mL分液漏斗中，加1 mL铜溶液（10 g/L，称取1 g电解铜用10 mL硝酸溶解，加5 mL硫酸加热蒸发至冒烟，稍冷，用水稀释至100 mL，混匀）。在摇动下滴加高锰酸钾溶液（3 g/L）至呈现稳定的紫红色，并保持2~3 min。加2 mL脲溶液（400 g/L），在不断摇动下，逐滴加入亚硝酸钠溶液（5 g/L）{对含铬1 mg以上的试样，在滴加亚硝酸钠溶液前先加5滴亚砷酸钠溶液［5 g/L，称取0.5 g As_2O_3，溶于50 mL氢氧化钠溶液（50 g/L）中，用硫酸（1+1）中和至溶液呈中性，用水稀释至100 mL，混匀］}还原过量的高锰酸钾至紫红色完全消失 准确加入10.00 mL钽试剂-三氯甲烷溶液（1 g/L），加15 mL盐酸（1+1），立即振摇1 min，静置分层。下层有机相溶液用滤纸或脱脂棉干过滤于适当的吸收皿中，以三氯甲烷为参比，于波长530 nm处测量其吸光度

续表 3.1-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
V	(3) 5-Br-PADAP 或 3，5-diBr-PADAP 光度法 w（V）：0.001 0%～0.010%	称取 0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 15 mL 硝酸溶液（1+3），加热溶解后，加 1 mL 高氯酸、10 mL 磷酸，继续加热至冒高氯酸烟并回流 1 min，取下稍冷，加水 20 mL，加热至近沸，加 1 滴过氧化氢，煮沸 1～2 min，冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。移取 10.00 mL 试液两份，分别置于 25 mL 容量瓶中 显色液：加 10 mL 磷酸溶液（1+9）、1.0 mL5-溴-PADAP（或 3，5-二溴-PADAP）乙醇溶液（0.2 g/L），1 滴过氧化氢，混匀，于 60～70℃水浴中加热 5 min，冷却，加 1 mL EDTA-柠檬酸铵混合溶液（100 mL 溶液中含 2 g EDTA 和 10 g 柠檬酸三铵），用水稀释至刻度，摇匀 参比液：加 1 mL EDTA-柠檬酸铵混合溶液、10 mL 磷酸溶液（1+9）、1.0 mL 5-Br-PADAP（或 3，5-diBr-PADAP）乙醇溶液（0.2 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 将部分溶液倒入 5 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 590 nm 处测量吸光度
W	(1) 盐酸氯丙嗪-硫氰酸盐光度法 w（W）：0.002 0%～0.10%	根据钨含量称取试样［w（W）=0.002%～0.010%，称样 1.000 0 g；w（W）=0.010%～0.040%，称样 0.500 0 g；w（W）=0.04%～0.100%，称样 0.200 0 g］，置于 150 mL 锥形瓶中，加 5 mL 盐酸和 5 mL 硝酸，低温加热溶解。加入 5 mL 高氯酸和 5 mL 磷酸（高硅试样可加数滴氢氟酸），继续加热冒烟至瓶口。取下稍冷，加 3 mL 水，40 mL 盐酸。冷却，定容于 100 mL 分取 25.00 mL 溶液于 125 mL 分液漏斗中，加 5 mL 氯化亚锡溶液（500 g/L），混匀，加 3 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L），放置 15 min（室温低于 15℃时，放置 20 min）。加 10.00 mL 盐酸氯丙嗪（CPH）-三氯甲烷溶液（c=0.01 mol/L），振荡 1 min。分层后用脱脂棉过滤至 2 cm 吸收皿中，以水作参比，于波长 406 nm 处测量吸光度 当 w（W）=0.002%～0.001 0%时，称取试样 1.000 0 g，分取溶液 50.00 mL，加 10 mL 氯化亚锡溶液（500 g/L）和 6 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L），其余同上
	(2) DBHPF 光度法 w（W）：0.001%～0.010%	称取试样 0.100 0 g［w（W）>0.08%，称 0.050 0 g］，置于 150 mL 锥形瓶中，加 10 mL 硝酸溶液（1+1），加热溶解，加 10 mL 硫磷混合酸［1 L 溶液中含 400 mL 硫酸、200 mL 磷酸］，加热至冒硫酸烟 1～2 min，取下稍冷，加 20 mL 水，加热溶解盐类，冷却，以水稀释至刻度，摇匀 分取 10.00 mL 试液，置于 25 mL 容量瓶中，加 2 mL EDTA 溶液（10 g/L），2 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），于沸水浴中加热 5 min，流水冷却，加 2 mL 抗坏血酸溶液（100 g/L），静置 1 min，加 2.5 mL DBHPF 溶液（0.4 g/L），3 mL CTMAB 溶液（c=0.01 mol/L），用水稀释至刻度，混匀，放置 5 min 将部分溶液倒入 3 cm 吸收皿中，以试剂空白作参比，于波长 520 nm 处测量其吸光度

注：1. 本篇表中未标浓度的酸及氨水的密度均为——盐酸（ρ=1.19 g/mL）；硝酸（ρ=1.42 g/mL）；高氯酸（ρ=1.67 g/mL）；磷酸（ρ=1.69 g/mL）；硫酸（ρ=1.84 g/mL）；氢氟酸（ρ=1.15 g/mL）；氨水（ρ=0.88 g/mL）。过氧化氢的质量分数为 30%。
2. 本章表中所用的简称或缩写的全名如下：CAS—铬天青 S；OP—聚乙二醇辛基苯基醚；XO—二甲酚橙；TritonX-100—异辛基苯氧基聚乙氧基乙醇；DPC—二苯基碳酰二肼；MIBK—4-甲基-戊酮-2；EDTA—乙二胺四乙酸；BCO—双环己酮草酰二腙；CTMAB—溴化十六烷基三甲基铵；PV—邻苯二酚紫；DDTC—二乙基二硫代氨基甲酸（铜试剂）；DBHPF—二溴羟基苯基荧光酮；DAM—二安替比林甲烷。

1.2 合金结构钢、不锈钢及耐热钢的化学分析方法

按照用途合金钢可分为合金结构钢、合金工具钢和特殊性能钢三大类。

合金结构钢是在碳素（结构）钢的基础上加入适量的合金元素而构成的。合金结构钢用作重要的机器零件和工程结构，它的产量和品种都在合金钢生产中占有很大的比重。合金结构钢除了上节所述的低合金钢外，还主要包括渗碳钢、调质钢、弹簧钢和滚动轴承钢等。常加入的合金元素有硅、锰、铬、镍、硼、钼、钨、钒、钛、铝、铌、锆等。

不锈钢、耐热钢是具有各种特殊物理化学性能的高合金钢，故也称特殊性能钢。不锈钢一般是指高铬体系和高铬镍体系，此类钢由于表面能形成一层氧化铬钝化膜，抗酸腐蚀性能很好。我国结合自身资源特点，研制的无镍少铬的铬锰氮型奥氏体代用钢也很有特色。不锈钢、耐热钢不仅要分析铬、镍、锰、氮等主要元素，还要考虑它所含的其他合金元素如钛、钼、钴、钒等的测定及其相互间在测定中的干扰。不锈钢、耐热钢一般采用王水或盐酸加过氧化氢溶解。

表 3.1-2 列出了合金结构钢、不锈钢及耐热钢的常用化学分析方法。

表 3.1-2 合金结构钢、不锈钢及耐热钢的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	(1) 氟化钠分离-EDTA 滴定法 w(Al)：0.50%～10.00%	称取 0.250 0～2.000 g 试样置于 400 mL 烧杯中，加 20～30 mL 盐酸（1+1），加热溶解（随试样做空白试验），滴加 5 mL 硝酸氧化，加 10～30 mL 硫酸（1+1），蒸发冒硫酸烟 1 min，稍冷，加 50 mL 水，加热溶解盐类。冷却至室温，加入 100 mL 络合剂溶液［柠檬酸铵溶液（400 g/L）与草酸铵溶液（50 g/L）以等体积混合］，用氨水（1+1）和硫酸（1+1）调节溶液至 pH 为 4～5，此时若溶液不清晰，加热煮沸至清晰，冷却后再调节至 pH 为 4～5。加入少许纸浆，边搅拌边加入 100 mL 氟化钠溶液（35 g/L），充分搅拌 5 min，放置 40 min，用加少许纸浆的紧密滤纸过滤，用氟化钠溶液（5 g/L）洗涤 7～8 次，弃去滤、洗液 沉淀及滤纸移入原烧杯中，立即加 20 mL 盐酸-硼酸混合酸（饱和硼酸溶液、盐酸和水以 15+25+60 比例混合）溶解沉淀。加 20～25 mL 硝酸，煮沸破坏滤纸（不盖表面皿），稍冷，加 7 mL 高氯酸，加热蒸发至近干，稍冷，加 50 mL 水溶解盐类 于试液中按含铝量加入适量的 EDTA 溶液（1 mL 0.02 mol/L 溶液可络合 1 mg 铝），并过量 5 mL，加热煮沸 2～3 min，加 2 滴 2，4-二硝基酚溶液（2 g/L），滴加氨水（1+1）至溶液呈微黄色，继续煮沸 1～2 min，冷却［此时若黄色消褪，再滴加氨水（1+1）至微黄色］，加 20 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液（pH5.0～5.5），加 4 滴 XO 溶液（2 g/L），用锌标准溶液（c=0.02 mol/L）滴定溶液呈紫红色（不计毫升数），加 1～2 g 固体氟化钠，加热煮沸 2～3 min，冷却至室温［如试液呈紫红色，可滴加盐酸（1+1）至恰好褪去］，补加 10 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液，1～2 滴 XO 溶液，用锌标准溶液滴定溶液呈紫红色为终点。按第二次滴定时所耗锌标准溶液的体积计算试样中含铝量
	(2) CAS 光度法 w(Al)：0.05%～1%	称取 0.100 0 g 试样，置于 100 mL 锥形瓶中，加王水溶解，加 2 mL 高氯酸冒烟至黏稠状（铬含量高时，需滴加盐酸驱铬），加水溶解盐类，定容于 100 mL。分取试液 5.00 mL 两份，置于 50 mL 容量瓶中 显色液：各加 5 mL 甘露醇溶液（50 g/L）、盐酸（5+95）、Zn-EDTA 溶液（0.01 mol/L）、六亚甲基四胺溶液（400 g/L），立即加入 4.0 mL CAS 溶液（0.5 g/L），加水稀释至刻度，摇匀 空白液：同显色液操作，但在显色前加 1 mL 氟化铵溶液（5 g/L） 用 2 cm 吸收皿，以空白液为参比，于 545 nm 波长处测量吸光度
B	(1) 姜黄素直接光度法 w(B)：0.0001%～0.012%	对镍、钴含量＞30%的钢种，称样量为 0.500 0 g。其余同表 3.1-1 中硼的测定
	(2) HPTA 光度法 w(B)：0.000 1%～0.000 05%	称取人 0.500 0 g 试样置于磁蒸发皿中，加 20 mL 硫酸（1+3），于微沸状态加热至试样全部溶解，冷却，定容于 25 mL。如酸不溶残渣较多，需干滤后显色，残渣熔融后作酸不溶硼的测定 移取 5.00 mL 试液，置于干燥的 50 mL 容量瓶中，准确加入 20 mL 硫酸，冷却，摇匀，加 5 mL 1-羟基-4-(对甲苯胺基）蒽醌（HPTA）溶液［0.015 g 溶于 10 mL 硫酸中，在不断搅拌下，加 90 mL 硫酸（1+1）］，冷却，放置 1 h 后，用 2 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于 600 nm 波长处测其吸光度 如试样含铬、镍较高，需作底液空白。即分取 5.00 mL 试液，加 20 mL 硫酸、5 mL 硫酸（1+1），测其吸光度，并将此值从试样吸光度中减去
	(3) 中和滴定法 w(B)：0.50%～2.00%	称取试样 1.000 0 g 于 300 mL 锥形瓶中，加 30 mL 盐酸（1+1），低温加热，试样完全溶解后滴加 2 mL 过氧化氢溶液（1+1），煮沸 2～3 min，取下，冷却 将试液移入 500 mL 容量瓶中，加水至约 400 mL，在不断摇动下，滴加氢氧化钠溶液（200 g/L）至氢氧化物沉淀开始生成后再过量 20 mL，用水稀释至刻度，摇匀，移入 500 mL 干塑料烧杯中，待沉淀下沉后，用快速滤纸干过滤于 250 mL 容量瓶中，弃去开始的几毫升滤液，满刻度后，将滤液倒入 500 mL 锥形瓶中，用少量水洗容量瓶，洗液并入锥形瓶中，加 3 滴对硝基酚溶液（10 g/L），用盐酸（1+10）中和至黄色消失，并过量 0.5 mL 盐酸（1+10），煮沸试液浓缩至体积为 80～100 mL 将煮沸试液取下，稍冷，立即用冷水冷却至室温，用氢氧化钠溶液（4 g/L）调节试液至刚出现浅黄色，加 6 g 甘露醇，振荡，加入 5～6 滴酚酞溶液（5 g/L），用氢氧化钠标准溶液［$c_{(NaOH)}$=0.1 mol/L］滴定试液至呈现粉红色，再加 1 g 甘露醇，继续滴定，并反复加甘露醇滴定，直至红色不消失为终点
C	同表 3.1-1	分析合金钢时温炉应提高至 1 250℃以上；分析不锈钢时则应提高至 1 300℃以上，并适当增加预热时间



续表 3.1-2

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Co	(1) 亚硝基R盐光度法 w (Co): 0.05%~3.00%	称取0.100 0 g试样［w (Co) <1%时，称取0.200 0 g，控制其钴量为100~3 000 μg］，置于100 mL烧杯中，加入10 mL硫磷混和酸（每升中含硫酸和磷酸各150 mL），盖上表面皿，微热溶解。滴加硝酸氧化，并分解不溶碳化物，蒸发至冒硫酸烟1~2 min。硫磷混和酸难以溶解的试样先用硝酸（1+1）或适宜比例的盐酸-硝酸混合酸溶解后，再加10 mL硫磷混和酸加热蒸发至冒硫酸烟1~2 min。取下稍冷，加入20 mL水，微热溶解盐类，冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。移取5.00 mL试液两份，分别置于50 mL容量瓶中 显色液：加入10 mL氨性柠檬酸铵溶液（250 g/L，称取62.5 g柠檬酸铵，置于400 mL烧杯中，加入200 mL水溶解，再加入5 mL氨水，混匀。或称取25 g柠檬酸三铵，用水溶解后，稀释至100 mL，混匀）、1 mL亚硝酸钠溶液（5 g/L）、5.0 mL亚硝基R盐溶液（5 g/L），摇匀，放置1 min，放入10 mL硫酸（1+1），在沸水浴中加热30 s，取下，流水冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀 参比液：加入10 mL氨性柠檬酸铵溶液（250 g/L）、10 mL硫酸（1+1），混匀，加5.0 mL亚硝基R盐溶液（5 g/L），流水冷却至室温，用水稀释至刻度，混匀 将部分显色液移入1~5 cm吸收皿中，以参比液为参比，于波长530 nm处测量其吸光度
	(2) 5-Cl-PADAB光度法 w (Co): 0.005%~0.5%	称取0.100 0 g试样，置于100 mL烧杯中，加入10 mL硫-磷混合酸（每升中含硫酸和磷酸各150 mL），盖上表面皿，微热溶解。滴加硝酸氧化，蒸发至冒硫酸烟1~2 min。难溶于硫磷混合酸的试样，可先用适宜比例的盐硝混合酸溶解后，再加10 mL硫-磷混合酸，加热蒸发至冒硫酸烟。如仍有不溶碳化物，小心滴加硝酸至碳化物全部分解，再蒸发至冒硫酸白烟。取下稍冷。加入20 mL水，微热溶解盐类。冷却至室温，按试样中钴的含量，移入50 mL或100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取试液5.00或10.00 mL两份，分别置于50 mL容量瓶中，各加入5 mL柠檬酸铵溶液（100 g/L） 显色液：以氨水（1+1）调节溶液pH为7~8，加5 mL无水乙酸钠溶液（500 g/L），2.0 mL 5-Cl-PADAB溶液（0.5 g/L），在沸水浴中保温5 min，取出，流水冷却至室温，加20 mL硫酸（1+3），用水稀释至刻度，混匀 参比液：加入与显色液调节酸度为pH7~8时所耗用的相近量的氨水（1+1），加5 mL无水乙酸钠溶液（500 g/L）、20 mL硫酸（1+3）、2.0 mL 5-Cl-PADAB溶液（0.5 g/L），用水稀释至刻度，混匀 将部分显色液倒入1~3 cm的吸收皿中，以参比液为参比，于波长570 nm处测量吸光度
	(3) 电位滴定法 w (Co) ≥3.00%	称取0.500 0 g试样［w (Co) ≥10%，称取0.250 0 g，控制钴量在15~50 mg之间］，置于250 mL锥形瓶中，加5~10 mL适宜比例的盐酸和硝酸混合酸，微热至试样溶解，加入10 mL磷酸，加热至微冒烟，然后于近冒烟温度保温20~30 min（注①），再次加热至微冒烟，冷却约0.5 min（注②）。一次加入1~2 g固体硝酸铵，不断摇动，并吹去瓶内的氮氧化物，冷却至微温（60~80℃），加入50 mL水，溶解盐类，冷却至室温，此为待滴定溶液。于500 mL烧杯中加入25 mL硫酸铵溶液（250 g/L），50 mL柠檬酸铵溶液（300 g/L），90 mL氨水（注③），冷却至约15℃，准确加入一定量的铁氰化钾标准溶液（注④）。视试样中含钴量而定，并过量5~10 mL，然后在不断搅拌下沿杯壁缓慢倒入待滴定溶液，用水洗净锥形瓶，并稀释至约400 mL，冷却至25℃以下，放置时间不超过2 h 将试液置于电磁搅拌器上，加5~6滴乙二胺，以铂电极为指示电极，钨电极（或饱和甘汞电极）为参比电极，以硫酸钴标准溶液（每毫升相当于2 mg钴）滴定，记录滴定的毫升数及相对应的电位值，直至出现电位突跃后，过1~2 mL，以滴定的毫升数及对应的电位值绘制滴定曲线，确定终点电位和消耗硫酸钴标准溶液的毫升数。按滴定度计算结果 注① 温度不宜太高，防止磷酸脱水为不溶性盐类。由于试样在近冒烟的磷酸中加热20~30 min，并用硝酸铵氧化锰（Ⅱ）为锰（Ⅲ），钒（Ⅳ）为钒（Ⅴ）。因此，铬（Ⅲ）、锰（<25 mg）、钒均不干扰钴的测定。镍、铜、钼、钨、铬（Ⅵ）、钛、铌无干扰 注② 硝酸铵氧化锰（Ⅱ）为锰（Ⅲ）的适宜温度在180~250℃，磷酸微冒烟时的温度约250℃，冷却0.5 min后（约为220℃）加硝酸铵，可以保证锰全部氧化，在此条件下，钒也全部氧化为五价，铬（Ⅲ）不被氧化 注③ 滴定时，温度低，终点电位突跃明显，由于混合铁氰化钾溶液后就进行滴定，所以室温高时，应将氨性柠檬酸铵溶液用冰水浴冷却，特别是测定试样时溶解酸与氨水中和反应的热量增高了温度，氨性柠檬酸铵溶液需先冷却至15℃，滴定溶液的温度应小于30℃ 注④ 铁氰化钾标准溶液的配制：称取11.17 g铁氰化钾，置于400 mL烧杯中，加入200 mL水溶解，过滤于1 000 mL棕色容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，放置1天后使用。此溶液1 mL相当于2 mg钴，溶液须在每次临用前标定
Cr	(1) 过硫酸铵氧化-亚铁滴定法 w (Cr): 0.10%~30.0%	1) 不含钒钢中铬的测定：称取0.100 0~1.000 g试样（含铬量控制在2~10 mg之间）置于250 mL锥形瓶中，加25 mL硫磷混合酸（每升中含硫酸和磷酸各150 mL），加热溶解，加硝酸氧化，破坏碳化物。取下稍冷，分别加100 mL水，5 mL硝酸银溶液（10 g/L），10 mL过硫酸铵溶液（300 g/L），煮沸至高锰酸紫红色出现并继续煮沸5 min；加5 mL氯化钠溶液（50 g/L），继续加热至高锰酸的红色褪去［如试样含锰过高，则再加5 mL氯化钠溶液（50 g/L），直至红色完全褪去］，并继续煮沸1 min；取下，放置，待氯化银沉淀凝聚下沉，溶液清澈后，冷却；加5 mL硫酸（1+1），用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液呈淡黄色；加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂溶液（2 g/L），继续滴定至由玫瑰红转为亮绿色为终点，根据滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积（mL）计算铬量 2) 含钒钢中铬的测定：与前面不含钒钢中铬的测定分析步骤相同，待到用硫酸亚铁铵标准溶液滴定时，按下面步骤操作：



续表 3.1-2

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Co	（1）过硫酸铵氧化-亚铁滴定法 w（Cr）：0.10%～30.0%	先用适当的硫酸亚铁铵标准溶液滴定，待到铬（VI）的黄色转为亮绿前，加5滴亚铁-邻菲罗啉溶液（称取邻菲罗啉1.49 g，硫酸亚铁铵0.98 g于少量水中，加热溶解，用水稀释至100 mL，摇匀），继续滴定至溶液呈稳定的红色，并过量5.00 mL，记下滴入硫酸亚铁铵标准溶液的总体积 V_1 再加5滴亚铁-邻菲罗啉溶液后，以相近浓度的高锰酸钾标准溶液滴定至淡蓝色（铬高时呈蓝绿色）为终点。记下消耗高锰酸钾标准溶液的体积，再减去10滴亚铁－邻菲罗啉溶液对高锰酸钾标准溶液的校正值之差为 V_2 含钒钢中铬的质量分数按下式计算： $$w(\mathrm{Cr})=\frac{T(V_1-V_2K)}{m}\times100$$ 式中，T 为亚铁标准溶液对铬的滴定度，g/mL；V_1 为滴定所消耗亚铁标准溶液的体积，mL；V_2 为滴定过量亚铁标准溶液所消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；K 为高锰酸钾标准溶液相当于亚铁标准溶液的体积比；m 为试样量，g
	（2）高氯酸氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w（Cr）：0.10%～30.0%	称取0.100 0 g～1.000 0 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加5 mL王水溶解，加3 mL高氯酸，继续加热至冒烟使铬氧化至六价并维持约30 s，加水30 mL，摇动使盐类溶解，冷却至室温，加硫磷混合酸（每升中含硫酸和磷酸各150 mL），用硫酸亚铁铵标准溶液（c＝0.05 mol/L）滴定至淡黄绿色，加2滴N-苯代邻氨基苯甲酸指示剂（2 g/L），继续滴定至由紫红色变为亮绿色为终点。用含量相近的标准样品按方法操作先求得硫酸亚铁铵标准溶液对铬的滴定度，再根据滴定所消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积计算铬量
Cu	（1）BCO光度法 w（Cu）：0.01%～1.2%	称取0.200 0～0.500 0 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加15 mL盐-硝混合酸（盐酸、硝酸和水按3＋1＋8比例混合），加热溶解（含硅高的试样，可加几滴氢氟酸助溶），加5 mL高氯酸，继续加热至冒高氯酸烟1～2 min（含铬量高时，滴加盐酸挥铬）。稍冷，加水煮沸溶解盐类。冷却后，定容于100 mL 以下操作同表3.1-1中铜的测定方法（1）
	（2）新亚铜灵-三氯甲烷萃取光度法 w（Cu）：0.010%～1.00%	对于高铬试样，称取0.250 0～0.500 0 g置于150 mL锥形瓶中，加15 mL盐酸，加热溶解，滴加硝酸氧化，加10 mL高氯酸，继续加热冒烟至铬氧化至高价，滴加盐酸挥铬，反复数次至铬酰基本除去，蒸发至高氯酸的残留量小于1 mL 以下操作同表3.1-1中铜的测定方法（2）
H	（1）脉冲加热惰气熔融气相色谱法 w（H）：0.000 1%～0.010%	将金属试样置于石墨坩埚中，用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）将试样熔化，以氩气作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的一氧化碳吸附器（内装锰铜试剂），除去一氧化碳，剩余气体进入碳分子筛色谱柱分离，由于氢的原子半径小，氢首先从色谱柱中馏出，其次是氮，从而达到氢、氮分离的目的，气体然后经过热导检测器。由于氮和氢的热导系数不同，引起热导池钨丝阻值的变化，转化成电信号输出，经放大后，由积分仪积分或用电脑计算氢的含量 分析用的试样应用无水乙醇冷却下低速车制成 ϕ4～5 mm，长度大于10 cm的圆棒，避免发热，用剪线钳剪去端部，根据氢含量的不同剪成所需的长度，试样质量一般在1 g左右，再用丙酮清洗晾干备用
	（2）脉冲加热惰气熔融红外线吸收法 w（H）：0.000 1%～0.030%	将金属试样置于石墨坩埚中，用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）将试样熔化，以氩气作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。气体导入红外线检测器进行测定。根据压力固定的气体其吸收红外线能量与气体的浓度成正比的原理，测出水气进入红外吸收器后能量的变化值可计算出水的含量，由电脑换算成氢的含量，最后显示结果。红外检测器出来的水被内装高氯酸镁的干燥器进行干燥吸附除去 用此法分析氢含量时，必须用相同类型的标样进行校准。分析用试样的准备同上
Mn	（1）高碘酸盐氧化光度法 w（Mn）：0.01%～2.0%	称取0.100 0～0.500 0 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加15 mL硝酸（1＋4）或适宜比例的盐酸-硝酸混合酸，低温加热溶解 以下同表3.1-1中锰的测定方法（1）
	（2）过硫酸铵氧化光度法 w（Mn）：0.01%～2.0%	同表3.1-1中锰的测定方法（2）
	（3）三价锰-硫酸亚铁铵滴定法 w（Mn）：2.5%～15%	称取0.400 0 g［w（Mn）＝2.5%～8.0%］或0.200 0 g［w（Mn）＝8.0%～15%］试样，置于300 mL锥形瓶中，加入5 mL硝酸（1＋1），加热至溶解完全。加入15 mL磷酸（1＋9），混匀。置于高温电炉上加热至刚有磷酸烟冒出，取下。放置20～30 s，加入1～2 g固体硝酸铵，立即摇动并吹气驱除氮的氧化物。放置1～2 min，加入30 mL硫酸（1＋9），用流水冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准滴定溶液滴定至微红色，加入2～4滴苯代邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L），继续滴定至亮黄色为终点。按滴定度计算试样中的锰量
Mo	（1）硫氰酸盐-氯化亚锡还原光度法 w（Mo）：0.10%～2.0%	按钼含量称样［w（Mo）＜0.50%，称取0.500 0 g；w（Mo）＝0.50%～1.0%，称取0.200 0 g；w（Mo）＝1.0%～2.0%，称取0.100 0 g］ 将试样置于150 mL锥形瓶中，加40 mL硫磷混合酸（每升中含硫酸和磷酸各150 mL），加热溶解，滴加硝酸破坏碳化物。继续加热蒸发至冒硫酸烟2～3 min。冷却，加20 mL水，加热溶解盐类。冷却至室温，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。用硫磷混合酸难以分解的试样，可用适当比例的盐酸-硝酸混合酸加热分解，然后加40 mL硫磷混合酸，加热蒸发至冒硫酸烟。分取10.00 mL试液两份，分别置于50 mL容量瓶中，补加高铁（注）



续表 3.1-2

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Mo	(1) 硫氰酸盐-氯化亚锡还原光度法 *w*(Mo): 0.10% ~ 2.0%	显色溶：加4 mL硫酸（1+1），10 mL高氯酸（1+5），混匀。加10 mL硫氰酸钠溶液（100 g/L），充分混匀后，边摇动边加入10 mL氯化亚锡溶液（100 g/L），以硫酸（5+95）稀释至刻度，混匀，放置10~15 min 参比液；除不加硫氰酸钠溶液外，其他同显色液操作 将显色液倒入合适的吸收皿中，以参比液作参比，于波长470 nm处测量吸光度 注：氯化亚锡还原法适用于测定铁基合金，显色液中铁含量不低于20 mg（一般控制在50 mg左右），根据称样量补加高铁溶液［称取硫酸高铁5 g（相当于1 g铁），加20 mL硫酸（1+2），约20 mL水，温热溶解，加2~3 mL过氧化氢氧化，煮沸1~2 min，使过氧化氢分解，冷却，用水稀释至100 mL］
	(2) 抗坏血酸还原-硫氰酸盐光度法 *w*(Mo): 0.5% ~ 6.0%	称取0.100 0~0.200 0 g试样，加王水溶解，加12 mL硫酸（1+1），继续加热至冒硫酸烟，冷却，加水溶解盐类，定容于100 mL。分取10.00 mL试液［*w*（Mo）>3%时，取5.00 mL］两份置于50 mL容量瓶中 显色液：加5 mL硫酸（1+1）、10 mL抗坏血酸溶液（10 g/L）、5 mL硫氰酸铵溶液（250 g/L），用水稀释至刻度 空白液：除不加硫氰酸铵溶液外，其余同显色液 放置10~15 min，用1~2 cm吸收皿，以空白液为参比，于波长470 nm处测量吸光度
	(3) 乙酯丁酯萃取-硫氰酸盐光度法 *w*(Mo) <0.05%	1) *w*（Mo）<0.01%时。称取1.000 0 g试样［*w*（Mo）<0.005%］或0.5 g［*w*（Mo）=0.005%~0.01%］，置于150 mL锥形瓶中，加2 mL硫酸（1+9），温热溶解，加2~3 mL过氧化氢氧化，煮沸分解多余的过氧化氢、冷却。将溶液移至125 mL刻度分液漏斗中，加1 mL高氯酸，用水稀释至40 mL，加10 mL硫氰酸钠溶液（100 g/L），20 mL氯化亚锡（350 g/L），摇匀。1~2 min后，用移液管加20.00 mL乙酸丁酯，萃取0.5~1 min，静置分层后，弃去下层水相，于有机相中加4 mL硫酸-硫酸钛溶液（注），2 mL水，4 mL氯化亚锡溶液（350 g/L）的混合溶液，振摇洗涤0.5 min，分层弃去水相。有机相用酸洗脱脂棉滤入3 cm吸收皿中，以水为参比，于波长500 nm处测量吸光度 2) *w*（Mo）<0.05%时。称取0.100 0 g试样，加约5 mL王水，加热溶解，加1 mL高氯酸，加热至冒烟，冷却，加约10 mL水［如含铬，加0.2~1 mL亚硫酸钠溶液（100 g/L）使铬（VI）还原，煮沸后冷却］。将溶液移至125 mL分液漏斗中，再用少量水洗涤并稀释至30 mL，加10 mL硫氰酸钠溶液（100 g/L），10 mL氯化亚锡溶液（350 g/L），1~2 min后用吸管加乙酸丁酯20.00 mL，萃取0.5~1 min，以下同上1）操作 注：硫酸-硫酸钛溶液：取市售三氯化钛 $TiCl_3$（15%）溶液20 mL，边搅拌边倾入于500 mL硫酸（1+1）中，滴加过氧化氢使 Ti^{3+} 氧化，至紫色消退，溶液恰好呈黄色（过氧化氢不要多加），煮沸，使黄色消退，冷却，加高氯酸50 mL，用水稀释至1 L
N	(1) 蒸馏分离-滴定法 *w*(N): 0.02% ~ 0.50%	根据不同的含量称取相应的试样量。一般为0.500 0 g。将所称试样置于150 mL锥形瓶中，直接加40 mL硫酸（1+4）溶解，转移至较高温度处，蒸发至冒白烟，然后加5 mL硫酸、1 g硫酸钾，置于高温处（330℃以上）加热冒烟20~30 min，取下，冷却，加入30 mL水，溶解大部分盐类，冷却，准备蒸馏 在250 mL吸收瓶内，加10 mL硼酸溶液（1 g/L），滴加4滴甲基红-次甲基蓝指示剂，置于冷凝管下端，使冷凝管下端伸入吸收液内。经漏斗向蒸馏瓶内加入氢氧化钠溶液（500 g/L）。其加入量按中和溶解试样所用的酸量之后，再过量5~10 mL。用水冲洗漏斗，然后缓慢地加入试样溶液，并用水冲洗锥形瓶和漏斗。加盖塞子，通电加热蒸馏，待蒸出液达80 mL，降低吸收瓶，使冷凝管下端离开液面，再继续蒸馏30 s，用少量水冲洗冷凝管下端。断电，停止蒸馏。此时蒸馏瓶内的废液自动回吸到废液瓶中，打开弹簧夹子放出废液。取下吸收瓶，用氨基磺酸钠标准溶液（0.002 mol/L）进行滴定，溶液由亮绿色变成玫瑰红，即为终点 随同试样做空白试验 氮的分析要求在无氮化物，特别是无硝酸污染的实验室中进行，并且所使用的水也应为无氨的去离子水
	(2) 靛酚蓝光度法 *w*(N): 0.001% ~ 0.050%	溶解方法同上法（1）。在100 mL吸收瓶内，加5 mL硫酸溶液（1+1 000），置于冷凝管下端，使冷凝管下端伸入吸收液内。经漏斗向蒸馏瓶内加入氢氧化钠溶液（500 g/L）。其加入量按中和溶解试样所用的酸量之后，再过量5~10 mL。用水冲洗漏斗，然后缓慢地加入试样溶液，并用水冲洗锥形瓶和漏斗。加盖塞子，通电加热蒸馏，待蒸出液达70 mL，降低吸收瓶，使冷凝管下端离开液面，再继续蒸馏30 s，用少量水冲洗冷凝管下端。断电，停止蒸馏。此时蒸馏瓶内的废液自动回吸到废液瓶中，打开弹簧夹子放出废液。取下吸收瓶，稀释至刻度，混匀，移取50.00 mL试液，置于100 mL容量瓶中，加2滴甲基红指示剂（0.1 g/L），用氢氧化钠溶液（8 g/L）中和至红色刚褪去。依次加入5 mL苯酚钠溶液（50 g/L）、5 mL磷酸氢二钠溶液（36 g/L）、10 mL亚硝基铁氰化钠溶液（0.25 g/L）、次氯酸钠溶液（有效氯约3 g/L），然后用水稀释到刻度，混匀，放于暗处1 h。将部分溶液转移到1 cm吸收皿中，在波长640 nm处测量其吸光度 随同做试样的空白试验
	(3) 脉冲加热惰气熔融热导法 *w*(N): 0.001% ~ 0.50%	将金属试样置于石墨坩埚中，用脉冲加热的方法（2 000℃以上）将试样熔化，以氦气作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带人已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。二氧化碳和水被碱石棉和无水高氯酸镁吸收去除，以防止干扰热导检测器。气体然后经过热导检测器。由于氮和氦的热导系数不同，引起热导池钨丝阻值的变化，转化成电信号输出，经放大后，由积分仪积分或用电脑计算出氮的含量





续表 3.1-2

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Nb	PAR 光度法 w（Nb）：0.005% ~ 1.30%	称取 1.000 0 g 试样，置于 400 mL 烧杯中，加入 40 mL 盐酸，盖上表面皿，加热至反应停止。冷却，加 5 mL 过氧化氢，煮沸 1 min，用温水稀释至约 200 mL，加 5 mL 硝酸锆溶液（3 g/L），加热至沸。加 25 mL 沸腾的苯胂酸溶液（40 g/L），煮沸 5 min，加少量纸浆，充分搅拌均匀，并放置 10 min，用盛有滤纸浆的滤纸过滤沉淀，用带橡皮头的玻璃棒擦去粘在杯壁上的颗粒，用热盐酸（1+9）和冷的苯胂酸洗液（0.5 g/L）洗至无铁盐，再洗涤几次。转移滤纸和沉淀到瓷坩埚中，干燥，低温灰化滤纸，在 800℃灼烧至少 15 min，在干燥器中冷却，加几滴硫酸（1+1），小心地蒸发至近干，加热除去三氧化硫。加 2 g 硫酸氢钾，熔融至熔融物清亮。冷却，以 50 mL 温酒石酸溶液（100 g/L）溶解熔块。转移到 400 mL 烧杯中，加 50 mL 水，混匀，加 25 mL 氢氧化钠溶液（120 g/L），冷却。用硫酸（1+4）或氢氧化钠溶液（100 g/L）调节 pH 至 6（用 pH 计测量），冷却至室温，转移至 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀 按含铌量不同，分取适量试液（5.00 ~ 25.00 mL）至 100 mL 容量瓶中，分别加 10 mL EDTA 溶液（15 g/L）、PAR 溶液（0.6 g/L）和乙酸钠缓冲溶液。在约 20℃时放置 15 min，用水稀释至刻度，混匀 再放置 30 min，用 1 ~ 5 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 550 nm 处测量吸光度
Ni	（1）碱性丁二酮肟光度法 w（Ni）：0.030% ~ 2.0%	同表 3.1-1 镍的分析方法（1）
	（2）氨性丁二酮肟光度法 w（Ni）：0.05% ~ 2.00%	同表 3.1-1 镍的分析方法（2）
	（3）丁二酮肟重量法 w（Ni）>2%	按照镍的含量，称取 0.100 0 ~ 2.000 0 g 试样（控制含钴量小于 100 mg），置于 400 mL 烧杯中，加入适宜比例的盐酸-硝酸混合酸，盖上表面皿，缓慢加热至溶解完毕，加入 10 ~ 20 mL 高氯酸，加热蒸发至冒烟[含铬量超过 40 mg 时，用盐酸分次挥铬]，移至低温处继续冒高氯酸烟，回流 10 ~ 20 min，取下稍冷，加入 10 mL 盐酸、100 mL 热水，加热溶解盐类。加入 30 mL 酒石酸（500 g/L）（试样量小于 1.000 g 的不含钴试样，可减为 20 mL），边搅拌边滴加氨水调节溶液至 pH9（含钨、钼较高时，将溶液加热至不超过 70℃，在不断搅拌下，用氨水调节溶液至 pH9，并放置片刻）。用慢速滤纸过滤，滤液置于 600 mL 烧杯中，用热水洗净烧杯，并洗涤滤纸和沉淀 7 ~ 8 次，溶液总体积控制在约 250 mL。在不断搅拌下，用盐酸（1+1）酸化溶液至 pH3.5 左右，加入 20 mL 无水亚硫酸钠溶液（200 g/L），搅拌片刻，用氨水（1+1）调节溶液至 pH5，加热至 45 ~ 50℃时，加入硫代硫酸钠溶液（200 g/L）（含铜 30 mg 以下时，加入 10 mL；超过 30 mg 时，加入 20 mL），搅拌片刻，放置 5 min。加入丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）（按每 1 mg 镍、钴、铜加入 0.6 mL 计算，并过量 10 mL），在不断搅拌下加入 20 mL 乙酸铵溶液（500 g/L），此时溶液 pH 应为 6.0 ~ 6.4，如低于此范围，可用氨水（1+1）调节。调节溶液总体积在 400 mL 左右（含钴或铜试样可控制在约 500 mL），静置陈化 30 min（含钴和铜试样陈化 1 h） 冷却至室温，用已恒重的 4 号玻璃坩埚负压抽滤（速度不宜太快，切不可将沉淀吸干），用冷水洗涤烧杯和沉淀（防止沉淀吸干，洗涤时以少量多次并使沉淀冲散为佳，洗涤用水总量一般控制在约 200 mL 左右）。将玻璃坩埚置于烘箱中，于（145±5）℃烘干约 2 h，置于干燥皿中冷却，称量，并反复烘干至恒重
	（4）丁二酮肟沉淀分离-EDTA 滴定法 w（Ni）≥10.00%	称取 0.300 0 g 试样，置于 600 mL 烧杯中，加 10 mL 盐硝混合酸（盐酸、硝酸、水以 1+1+1 的比例混合），加热溶解，加 10 mL 高氯酸，蒸发至冒烟，冷却，加水稀释至约 200 mL，加 10 mL 柠檬酸铵（500 g/L），用氨水（1+1）调节溶液呈弱酸性（pH4），加水至 350 ~ 400 mL，加热至 80 ~ 90℃，加 50 mL 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L），用氨水调节至溶液呈弱碱性（pH8 ~ 9），充分搅拌，于 60℃左右放置 30 min，在冷水中放置 1 h 如试样中锰、钴含量高时，试样按以上溶解，冒烟后，加水稀释至约 200 mL，加 10 mL 酒石酸溶液（200 g/L），滴加氨水（1+1）至刚果红恰呈红色，加 10 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），20 mL 乙酸铵溶液（200 g/L），加水至约 350 ~ 400 mL（此时溶液的 pH 值为 6 ~ 7），加热至 60 ~ 70℃，加 50 mL 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L），充分搅拌，于 60℃左右放置 30 min，在冷水中放置 1 h 将所得丁二酮肟的沉淀用快速滤纸过滤，用水充分洗涤沉淀（约需洗 10 ~ 15 次），弃去滤液，用热盐酸（1+2）溶解沉淀并接受溶液于原烧杯中，用热水充分洗涤滤纸，洗液与主液合并，将溶液稀释至 100 mL，加热，按试样中镍的估计含量定量加入 EDTA 标准溶液，并有适当过量（1 mL EDTA 0.020 0 mol/L 溶液可螯合 1.174 2 mg 镍），用氨水（1+1）调节溶液酸度至刚果红试纸呈蓝紫色（pH3 左右），冷却，加 15 mL 六亚甲基四胺溶液（200 g/L）及数滴二甲酚橙指示剂溶液（2 g/L），以 0.020 0 mol/L 锌标准滴定溶液返滴定至溶液呈紫红色为终点。由理论值计算试样含镍量
O	（1）脉冲加热惰气熔融库仑滴定法 w（O）：0.002% ~ 0.10%	将金属试样置于石墨坩埚中，用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）将试样熔化，以氩气作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。水被无水高氯酸镁吸收去除。剩余气体被高氯酸钡溶液（pH ~ 9.5）吸收，使溶液中的 pH 值降低，通过电解产生所需当量的碱，使溶液的 pH 值恢复到原给定值。根据电解所消耗电量的脉冲记数计算氧量 分析用的试样应车制成 ϕ4 ~ 5 mm，长度大于 10 cm 的圆棒，用锉刀打磨，依次用碳化硅砂布、金相砂皮进行抛光，制备出光洁的无气孔、无毛刺的新鲜表面，粗糙度在 R_a1.6 μm 以下（光洁度▽7 以上），抛光后的试棒用剪线钳剪去端部，根据氧含量的不同剪成所需的长度，试样质量一般在 1 g 左右，用四氯化碳或丙酮清洗并吹干备用





续表 3.1-2

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
O	(2) 脉冲加热惰气熔融红外吸收法 w(O)：0.000 5%～0.03%	将金属试样置于石墨坩埚中，用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）将试样熔化，以氩气（或氦气）作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。水被无水高氯酸镁吸收去除。剩余气体导入红外线检测器进行测定。根据压力固定的气体其吸收红外线能量与气体的浓度成正比的原理，测出二氧化碳气体进入红外吸收器后能量的变化值，可计算出二氧化碳含量，由电脑换算成氧的含量，最后显示结果 用此法分析氧含量时，必须用相同类型的标准样品进行校准。分析用试样的准备同上
P	(1) 磷锑钼蓝光度法 w（P)：0.01%～0.06%	同表 3.1-1 中磷的测定方法（1）
	(2) 氟化钠-氯化亚锡钼蓝光度法 w(P)：0.01%～0.06%	称取 0.100 0 g 试样置于 150 mL 锥形瓶中，加 2～3 mL 王水，加热溶解，加 2 mL 高氯酸，蒸发至冒白烟 2～3 min，冷却，加 9～10 mL 硫酸（3+97）、1.5 mL 亚硫酸钠溶液（100 g/L），煮沸取下，加 5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L）、20 mL 氟化钠-氯化亚锡溶液（24 g/L 氟化钠溶液，使用前每 100 mL 中加入 0.2 g 氯化亚锡）。放置 2～3 min，定容于 50 mL。用 1～2 cm 吸收皿，以水为参比，于波长 680 nm 处测量其吸光度
S	同表 3.1-1	分析合金钢时温炉应提高至 1 250℃以上；分析不锈钢时则应提高至 1 300℃以上，并适当增加预热时间
Si	氢氟酸处理-硅蓝光度法 w（Si）：0.05%～3.5%	称取 0.200 0 g 试样，置于 60 mL 聚乙烯烧杯中，加 10 mL 混合酸（盐酸+硝酸+水=1+1+1），在水浴中温热溶解。加 30 mL 水。温热（水浴）至 50～60℃，滴加 10 滴（约 0.5 mL）氢氟酸，保温约 15 min，并用塑料棒断续搅拌，加 20 mL 硼酸（50 g/L）溶液。搅匀，于容量瓶中稀释至 100 mL，摇匀。移至原塑料杯。必要时可干滤。吸取 10.00 mL 试液两份，分别置于 100 mL 容量瓶中 显色液：加 25 mL 脲溶液（5～10 g/L），5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），放置 5～20 min，边摇边加入 10 mL 草酸溶液（50 g/L），待钼酸铁沉淀溶解后，立即加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液（60 g/L）还原，摇匀，用水稀释至刻度，摇匀 参比液：在摇动下，依次加入 25 mL 脲溶液、10 mL 草酸溶液、5 mL 钼酸铵溶液及 5 mL 硫酸亚铁铵溶液。其余操作同上 将部分溶液移入 1～3 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 660 nm 处测量其吸光度
Ti	(1) 变色酸光度法 w（Ti)：0.010%～2.50%	基本操作同表 3.1-1 中钛的测定方法（1） 若分取的试液中含铬量超过 2.5 mg 时，按如下方法操作：加 10 mL 盐酸、5 mL 硝酸和 10 mL 高氯酸，加热溶解试样，蒸发至冒高氯酸烟，将铬氧化至六价，加氯化钠挥铬，重复几次至大部分铬都除去。取下冷却，滴加几滴亚硫酸（ρ=1.03 g/mL）还原铬，加入 10 mL 硫酸（1+1），加热至冒硫酸烟
	(2) DAM 光度法 w（Ti)：0.010%～2.40%	同表 3.1-1 中钛的测定方法（2）
V	(1) 高锰酸钾氧化-亚铁滴定法 w（V)：0.100%～3.50%	称取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 锥形瓶中，加 70 mL 硫磷混合酸［在搅拌下，缓缓加入 200 mL 硫酸于 400 mL 水中，稍冷，加 100 mL 磷酸，混匀］，加热溶解（不易溶解的试样先用适量的盐酸及硝酸加热溶解后，再加硫磷混合酸），滴加硝酸氧化，蒸发至冒硫酸烟 1～2 min，稍冷，加 50 mL 水加热溶解盐类，冷却至室温。加 2 mL 硫酸亚铁铵溶液（40 g/L），在不断摇动下，滴加高锰酸钾溶液（3 g/L）至呈现稳定的紫红色，并过量 2～3 滴，放置 1～2 min。加 10 mL 脲溶液（200 g/L），静置片刻。在振荡下逐滴加入亚硝酸钠溶液（20 g/L）还原过量的高锰酸钾，并过量 1～2 滴。加 5 mL 亚砷酸钠溶液（5 g/L），再滴加 1～2 滴亚硝酸钠溶液（20 g/L），静置 2～3 min。滴加 3 滴苯代邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液 {c［$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$］=0.01 mol/L} 缓慢滴定，接近终点时，逐滴滴定至溶液由玫瑰红色变为亮绿色为终点
	(2) 钽试剂萃取光度法 w（V)：0.010%～0.50%	一般试样操作步骤同表 3.1-1 中钒的测定方法（2） 含钼试样：当分取的试液中含 1～5 mg 钼时，加 10.00 mL 钽试剂溶液，加 10 mL 盐酸（1+1），立即振荡 1 min，静置分层 含钛试样：当分取的试样中含 1～5 mg 钛时，加 10.00 mL 钽试剂溶液，加 15 mL 盐酸（1+1），立即振荡 1 min，静置分层。将有机相移入另一分液漏斗中，加 10 mL 硫酸－过氧化氢洗液（将 5 mL 硫酸慢慢倒入 50 mL 水中，再加 5 mL 过氧化氢，用水稀释至 100 mL，混匀。用时现配） 其他操作步骤同表 3.1-1 中钒的测定方法（2）



续表 3.1-2

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
W	(1) 硫氰酸盐光度法 w(W): 0.05%~2.5%	根据试样中的钨含量，称取试样[w(W)<0.50%，称取0.5000 g; w(W)=0.50%~1.0%，称取0.2500 g; w(W)>1.0%，称取0.1000 g]，置于150 mL锥形瓶中，加20 mL硫磷酸混合酸（每升溶液中含150 mL硫酸和300 mL磷酸），加热溶解，滴加硝酸氧化，继续加热蒸发至冒硫酸烟2 min。冷却。加20 mL水，加热溶解盐类，冷却。移入50 mL容量瓶中（必要时过滤，用热水洗净锥形瓶和滤纸），以水稀释至刻度，混匀。对于用硫磷混合酸难以分解的试样，可用硝酸（1+2）或适当比例的盐酸-硝酸混合酸分解，再加20 mL硫磷混合酸，继续加热蒸发至冒硫酸烟2 min。分取5.00 mL试液两份，分别置于50 mL容量瓶中 显色液：分别加30 mL氯化亚锡溶液（10 g/L），3.0 mL硫氰酸铵溶液（250 g/L），1.0 mL三氯化钛溶液，用氯化亚锡溶液（10 g/L）稀释至刻度，混匀，放置10 min 参比液：用氯化亚锡溶液（10 g/L）稀释至刻度，混匀 将显色液倒入合适的吸收皿中，于波长400 nm处测量吸光度。如试样中钼量达到钨量一半时，则改在450 nm处测量吸光度
	(2) 盐酸氯丙嗪-硫氰酸盐光度法 w(W): 0.0020~0.10%	1) 不含钼、铌试样：同表3.1-1中钨的测定方法（1） 2) 含钼试样：在加入氯化亚锡溶液后，加2 mL三氯化钛溶液，混匀，静置15 min。然后加硫氰酸铵溶液 3) 含铌试样：在分取液中先滴加5滴氢氟酸，混匀后加氯化亚锡溶液和硫氰酸铵溶液
	(3) 氯化四苯肿-硫氰酸盐-三氯甲烷萃取光度法 w(W): 0.05%~3.00%	称取0.1000 g~0.2500 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加5 mL磷酸，10 mL王水，加热溶解并煮沸数分钟，除去氮的氧化物（如有钨沉淀析出，需加热至冒烟）。冷却，移入50或100 mL容量瓶中，加盐酸至刻度，摇匀 分取1.00~10.00 mL试液（含钨在25~250 μg）于100 mL锥形瓶中，加盐酸至总体积15 mL，加5 mL氯化亚锡溶液（100 g/L），摇匀，此时溶液应为无色，如发现有绿色，表示氮的氧化物未除尽，这时需煮沸至溶液呈棕色后，再加氯化亚锡至无色）。加入0.2 mL三氯化钛溶液（150 g/L），煮沸5 min，冷却，移入125 mL分液漏斗中，用20 mL盐酸（1+1）分两次洗涤瓶壁，并入分液漏斗中，加2 mL氯化四苯肿溶液（10 g/L），加2 mL硫氰酸钾溶液（500 g/L），振摇1 min，准确加入25 mL氯仿，振摇1 min，分层后，有机相经脱脂棉过滤于2~3 cm吸收皿，以三氯甲烷为参比，于波长420 nm处测定吸光度
Zr	(1) 三溴偶氮氯膦光度法 w(Zr): 0.01%~0.5%	称取0.1000 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加10 mL硝酸（1+3）[镍铬合金用盐硝混合酸（1+14）]，低温加热溶解（如有化合锆，应在铂坩埚中加1~2 mL氢氟酸），加3~5 mL高氯酸，继续加热至冒浓烟（含铬试样此时应挥铬），并蒸发至体积约为1 mL，取下稍冷，加30 mL盐酸（1+5），煮沸溶解盐类，移入100 mL容量瓶中，用盐酸（1+5）稀释至刻度，摇匀 分取5.00 mL试液，置于25 mL容量瓶中，加1.5 mL抗坏血酸溶液（50 g/L），补加1 mL盐酸（1+5），1.6 mL三溴偶氮氯膦溶液（0.5 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 静置20 min后，用2 cm吸收皿，以相应试剂空白作参比，于波长635 nm处测量吸光度
	(2) 偶氮胂Ⅲ直接光度法 w(Zr): 0.01%~0.5%	称取0.2500 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加10 mL王水，低温溶解，用水定容于100 mL 分取10.00 mL试液两份，置于50 mL容量瓶中，各加10 mL盐酸（1+4），摇匀，加3 mL盐酸羟胺溶液（100 g/L），加热至沸，取下冷却至室温后[参比液中加2 mL EDTA溶液（0.03 mol/L）]，加20 mL盐酸（1+5），摇匀，加2.5 mL偶氮胂Ⅲ溶液（0.5 g/L），用盐酸（1+5）稀释至刻度，摇匀放置5~10 min，用3 cm吸收皿，于波长650 nm处对参比液测量吸光度

1.3 高速工具钢的化学分析方法

工具钢包括碳素工具钢、合金工具钢和高速工具钢。前二者的分析方法基本上类同于第1.1节和1.2节所述。高速工具钢一般含钨量高，含碳、钼、铬、钒、钴也较高。钨的熔点高，相对密度大，所以在试样分解、碳化物的破坏和某些元素的分析方法上有一些特殊的要求。表3.1-3列出了高速工具钢中重要元素的分析方法。

表 3.1-3 高速工具钢中的分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	氟化钠分离-EDTA滴定法 w(Al): 0.50%~10.00%	操作基本同表3.1-2中的铝测定方法（1） 在方法沉淀分离中"加入100 mL络合剂溶液[柠檬酸铵溶液（400 g/L）与草酸铵溶液（50 g/L）以等体积混合]后"，含钨试样有沉淀析出时，先加氨水至碱性，加热使钨酸沉淀溶解，冷却，再用氨水（1+1）和硫酸（1+1）调节溶液至pH为4~5



续表 3.1-3

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Co	（1）亚硝基 R 盐光度法 w（Co）：0.1%～6.00%	称取 0.1000～0.2000 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 40 mL 硫磷酸混合酸（1 L 溶液中含 150 mL 硫酸和 300 mL 磷酸），加热溶解，滴加硝酸氧化，继续加热蒸发至冒硫酸烟 2 min。冷却。加 20 mL 水，加热溶解盐类，冷却。移入 100 mL 容量瓶中（必要时过滤，用热水洗净锥形瓶和滤纸），以水稀释至刻度，混匀。此溶液可同时用作锰、钼、钨等元素的系统分析 分取试液 5.00 mL 两份置于 100 mL 容量瓶中 显色液：加 30 mL 亚硝基 R 盐溶液（3 g/L），10 mL 乙酸钠溶液（500 g/L）放置 5 min，加入 10 mL 硝酸（1+1），再放置 5 min，用水稀释至刻度，混匀 参比液：先加入 10 mL 硝酸（1+1），再加 10 mL 乙酸钠溶液（500 g/L），30 mL 亚硝基 R 盐溶液（3 g/L），用水稀释至刻度，混匀 将部分显色液移入 0.5 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 530 nm 处测量其吸光度
	（2）电位滴定法 w（Co）≥3.00%	操作同表 3.1-2 中的钴测定方法（3）
Cr	（1）过硫酸铵氧化-亚铁滴定法 w（Cr）：0.10%～20.0%	称取 0.2000 g 试样，溶解同本表中钴的测定方法（1）。稍冷，分别加 100 mL 水，5 mL 硝酸银溶液（2 g/L），20 mL 过硫酸铵溶液（200 g/L），煮沸至冒大气泡，加 5 mL 氯化钠溶液（50 g/L），继续煮沸至紫红色褪去，并继续煮沸 1 min；取下，放置，待氯化银沉淀凝聚下沉，溶液清澈后，冷却；加 20 mL 硫酸（1+1）、2 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液（0.02 mol/L）滴定至溶液呈亮绿色为终点 高速工具钢中钒同时被滴定，可从滴定结果中扣除测定钒时消耗的亚铁毫升数，用相近含量标准样品按方法操作求滴定度并由公式计算试样含铬量
	（2）高氯酸氧化-亚铁滴定法 w（Cr）：0.10%～20.0%	称取 0.2000 g 试样，置于 250 mL 锥形瓶中，加 20 mL 混合酸（40 mL 水中加 100 mL 高氯酸、30 mL 硫酸及 30 mL 磷酸，混匀）溶解，滴加约 1 mL 硝酸，加热溶解完全后，蒸发至冒烟，溶液全部转为橘红色，再维持约 20 s，取下冷却。补加 6 mL 磷酸及 44 mL 水，冷却至室温，加 1 g 尿素，2～3 滴亚硝酸钠溶液（5 g/L），用硫酸亚铁铵溶液（0.02 mol/L）滴定至浅黄色，加 2 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5 g/L），用亚铁溶液继续滴定至亮绿色为终点。同上法扣除钒的影响用相近含量标准样品按方法操作求滴定度并计算试样含铬量
Mn	（1）高碘酸盐氧化光度法 w（Mn）：0.01%～2.0%	称取 0.1000～0.5000 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 15 mL 磷酸-高氯酸混合酸（3 份磷酸和 1 份高氯酸混合），低温加热溶解。加热蒸发至冒高氯酸烟，以下操作同表 3.1-1 中锰的测定方法（1）
	（2）过硫酸铵氧化光度法 w（Mn）：0.01%～2.0%	称取 0.1000 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，试样溶解同本表中钴的测定方法（1） 显色液：加 10 mL 水、5 mL 硝酸银溶液（2 g/L）、10 mL 过硫酸铵溶液（200 g/L），煮沸 30 s，放置 1 min，冷却，定容为 100 mL 将部分显色液倒入 2～3 cm 的吸收皿中，在剩余溶液中加数滴 EDTA 溶液（50 g/L），摇匀，使高锰酸的紫红色褪去。以此作参比溶液，于 530 nm 波长处测量吸光度
Mo	（1）硫氰酸盐-氯化亚锡还原光度法 w（Mo）：0.05%～2.0%	称取 0.1000～0.2000 g，溶解同本表中钴的测定方法（1）。分取 10.00 mL 试液两份置于 50 mL 容量瓶中，以下操作同表 3.1-2 中钼的测定方法（1）
	（2）抗坏血酸还原-硫氰酸盐光度法 w（Mo）：0.1%～6.0%	称取 0.1000～0.2000 g，溶解同本表中钴的测定方法（1）。分取试液 10.00 mL 两份置于 50 mL 容量瓶中 显色液：分别加 10 mL 硫酸（1+3）和硫氰酸铵溶液（100 g/L），随即加 10 mL 抗坏血酸溶液（100 g/L）、5 mL 硫脲溶液（30 g/L），用水稀释至刻度 空白液：除不加硫氰酸铵溶液外，其余同显色液 放置 10～15 min，用 1～2 cm 吸收皿，以空白液为参比，于波长 470 nm 处测量吸光度
Si	氢氟酸处理-钼蓝光度法 w（Si）：0.05%～3.5%	同 3.1-2 中硅的测定方法
V	（1）高锰酸钾氧化-亚铁滴定法 w（V）＞0.10%	称取 0.5000 g 试样，溶解同本表中钴的测定方法（1）。稍冷，加 50 mL 水加热溶解盐类，冷却至室温。以下滴定操作同表 3.1-2 中钒的测定方法（1），只是指示剂改用二苯胺磺酸钠 试样如含铈，可用系数校正法扣除，1%的铈相当于 0.036%的钒
	（2）过硫酸铵氧化-亚铁滴定法 w（V）＞0.10%	称取 0.3000 g 试样，置于 250 mL 锥形瓶中，预加 10 mL 热磷酸，加热溶解并滴加 2～3 mL 硝酸助溶，至完全溶解后，加 7 mL 硫酸，加热至冒浓烟，取下稍冷，加 20～25 mL 热水、10 mL 过硫酸铵溶液（200 g/L），加热至冒大气泡，取下，流水冷却至室温，加 2～3 滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（5 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液（c＝0.01 mol/L）滴定至溶液呈亮绿色为终点。用相近含量标准样品按方法操作求滴定度并计算试样含钒量



续表 3.1-3

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
W	(1) 硫氰酸盐光度法 w（W）：0.5%～20%	称取试样 0.100 0～0.200 0 g，溶解同本表中钴的测定方法（1） 分取 5.00 mL 试液两份置于 50 mL 容量瓶中，以下操作同表 3.1-2 中钨的测定方法（1） 钒的存在定量干扰钨的测定。可在绘制工作曲线时，加入与试样含量相近的钒或采用系数校正法进行结果校正，通常认为 1% 的钒相当于 0.19% 的钨
	(2) 辛可宁重量法 w（W）：1.00%～21.00%	称取试样 1.000～5.000 g（m_0，控制含钨量在 50～200 mg），置于 400 mL 烧杯中，加 50～60 mL 盐酸（1+1），低温加热溶解，缓慢滴加硝酸氧化至溶液停止发生气泡，过量 2～3 mL，低温蒸至糖浆状，加 30 mL 盐酸（1+1），加热溶解盐类，加热水 130 mL，保温 1 h，加热至 80～90℃，加 5 mL 辛可宁盐酸（1+1）溶液（125 g/L）及少量纸浆，搅拌均匀，静止过夜。用慢速定量滤纸过滤，并用热的辛可宁洗液 [15 mL 辛可宁盐酸溶液（125 g/L）加 500 mL 热水混匀] 洗至无铁离子（洗净，但不宜次数过多），将沉淀及滤纸移入铂坩埚中，用小块被氨水（1+1）润湿过的滤纸擦净烧杯，并入铂坩埚中。低温灰化，在 800℃ 灼烧 30 min，取出冷却，加数滴硫酸（1+1），2～3 mL 氢氟酸，小心加热蒸发至白烟冒尽，再于 800℃ 时灼烧至恒重，即得到不纯的三氧化钨的质量（m_1） Fe_2O_3 及其他碱不熔杂质（如 TiO_2 等）的校正：在已称量的铂坩埚中加 5 g 无水碳酸钠（含铌钢改用碳酸钾），于 1 000℃ 熔融，用热水浸出于 250 mL 烧杯中，加热煮沸溶解盐类 [含铌钢需用铵镁合剂沉淀分离铌后，再用 β-萘酚喹啉沉淀钨，此时称量物仍为不纯三氧化钨（m_1）]，用慢速定量滤纸滤于 100 mL 容量瓶中，用热的碳酸铵洗涤液（50 g/L）洗 5～8 次，再用热水洗至无碱性，用水稀释至刻度，摇匀（供校正铬、钼等用），将滤纸等移入原坩埚中灰化，在 800℃ 灼烧至恒重，沉淀的质量为 m_2 Cr_2O_3 的校正（如溶液无色透明可不校正）：取 20 mL 滤液于 50 mL 容量瓶中，用磷酸（1+1）酸化，加 6 mL硫酸（5+100），摇匀，以下按表 3.1-1 中铬的测定方法（1）进行测定，并换算为质量（m_3） MoO_3 的校正：取上述滤液 1.00～10.00 mL 滤液两份，用硫酸（1+1）酸化，加 4 mL 酒石酸溶液（500 g/L），加热蒸发至体积少于 10 mL，移入 50 mL 容量瓶中。以下按表 3.1-2 中钼的测定方法（1）进行测定，并换算成质量（m_4） V_2O_5 的校正：分取 25.00 mL 滤液，置于 100 mL 烧杯中用硫酸（1+1）酸化并过量 1.6 mL，加 1.6 mL 磷酸（1+1），加热蒸发至约 10 mL，移入 60 mL 分液漏斗中，以下按表 3.1-1 中钒的测定方法（2）进行测定，并换算为质量（m_5） 试样中钨的质量分数按下式计算： $w(W)=\frac{(m_1-m_2-m_3-m_4-m_5)\times 0.793\,0}{m_0}\times 100\%$

1.4　生铁、球墨铸铁及合金铸铁的化学分析方法

生铁是指含碳量大于 2.06%，并含有比普通碳素钢较多的硅、锰、磷、硫等杂质元素的铁碳合金。按用途可分为炼钢生铁和铸造生铁。有时为了进一步提高铸铁的机械性能或得到某种特殊性能，也加入铬、钼、钒、钛、铜、铝等合金元素或提高硅、锰、磷等元素的含量，这种铸铁称为合金铸铁。铸铁的种类很多，根据碳在铸铁中存在的形式不同，可分为白口铸铁、灰口铸铁、可锻铸铁和球墨铸铁等四种。

由于铸铁具有良好的铸造性、耐磨性、吸震性、切削加工性及低的缺口敏感性，而且生产工艺简单、成本低廉，经合金化后还具有良好的耐热性和耐蚀性等，因此，广泛应用于机械制造、冶金矿山、石油化工、交通运输、基础建设和国防工业等部门。

生铁、球墨铸铁宜用硫硝混合酸分解，用过硫酸铵破坏碳化物、氧化磷等组分。用过氧化氢或亚硫酸钠还原二氧化锰等，滤去石墨碳后，可在同一份试液中，选用适当的分析方法分别测定各元素。合金铸铁中加入的铬、镍、铜、钼、钛、铌等元素，用常规的硫硝混合酸不容易溶解，尤其是碳化铬、碳化钼分解不完全，严重影响分析结果。可根据合金元素含量高低不同采用硫磷混合酸溶解、硝酸破坏碳化物或王水溶样、高氯酸冒烟等方法分解试样。生铁、球墨铸铁的化学分析方法列于表 3.1-4 中；而合金铸铁的化学分析方法列于表 3.1-5 中。

表 3.1-4　生铁、球墨铸铁的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	铜铁试剂分离-CAS 光度法 w（Al）：0.010%～0.50%	同表 3.1-1 中铝的测定方法（2）
Cr	DPC 光度法 w（Cr）：0.01%～1.0%	称取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 锥形瓶中，加入 85 mL 预热的硫硝混合酸（1 L 溶液中含 50 mL 硫酸和 8 mL硝酸）及 4 mL 过硫酸铵溶液（300 g/L），加热至近沸点温度使溶解，再加 4 mL 过硫酸铵溶液，煮沸 2～3 min，如有二氧化锰析出，滴加过氧化氢溶液 [w（H_2O_2）=3%] 使高价锰恰好还原，继续煮沸0.5～1 min，冷却，定容于 100 mL。干滤（此滤液还可留作磷、硅、锰、镍、钼、铜、钛及钒等元素分析之用） 吸取本表中锰的显色液 10 mL，加 4 mL 磷酸（1+1）、25 mL 水、5 mL 脲溶液（100 g/L），滴加 1～2 滴亚硝酸钠溶液（5 g/L）使高锰酸还原，加 2.0 mL DPC 溶液（5 g/L），定容于 50 mL。0.5～1 min内用 2 cm 吸收皿，以水为参比，于 530 nm 波长处测量吸光度





续表 3.1-4

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Cu	BCO 光度法 w(Cu)：0.1%～1.0%	试样溶解同本表中铬的测定方法。分取溶液 2.00 mL 两份，分别置于 50 mL 容量瓶中 显色液：加 2 mL 柠檬酸铵（500 g/L），约 20 mL 水，加 1 滴中性红指示剂溶液（10 g/L 乙醇溶液），滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）调节至溶液由红变黄，并过量 2 mL，加入 5 mL 硼砂缓冲液（每升中含 26.87 g 硼酸及 2.6 g 氢氧化钠），摇匀加 10 mL BCO 溶液（0.5 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 参比液：同显色液，仅不加 BCO 溶液 将部分溶液移入 1～3 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于波长 600 nm 处测量吸光度
Mg	（1）铜试剂分离-二甲基苯胺蓝Ⅱ光度法 w(Mg)：0.010%～0.10%	称取 0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加入 25～30 mL 硝酸（1+4），加热溶解，加入 5 mL 高氯酸，待试样全溶后冷却至室温，移入 50 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀 移取 10.00 mL 溶液，置于 100 mL 锥形瓶中，加热蒸发冒高氯酸烟至近干（冒烟时随时转动锥形瓶，以防止局部干涸）。稍冷，沿瓶壁加入 25 mL 水，温热至 40℃使盐类溶解，在不断摇动下加入 25 mL 铜试剂溶液（100 g/L），放置 5～10 mim [w(Mn) >2%时应放置 15 min]，用慢速滤纸干过滤 移取 5.00 mL 溶液，置于 25 mL 容量瓶中。加入 2 mL 三乙醇胺溶液（1+1），混匀，加入 5 mL 氯化铵-氨水缓冲溶液（1 L 中含 7 g 氯化铵和 500 mL 氨水），10 mL 二甲苯胺蓝 Ⅱ 溶液（0.07 g/L），以水稀释至刻度，混匀 放置 10 min（室温低于 15℃，放置 15～20 min），将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中，以随同试样所做空白试验溶液为参比液，于波长 515 nm 处测量其吸光度
	（2）偶氮氯膦Ⅰ光度法 w(Mg)：0.01%～0.10%	称取 0.200 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 10 mL 硫硝混合酸（1 L 溶液中含 50 mL 硫酸、8 mL 硝酸），2 mL 过氧化氢，低温加热溶解（遇难溶试样随时补充水），再加 2 mL 过氧化氢氧化，煮沸分解剩余的过氧化氢，冷却，定容为 100 mL。干滤。另取不含镁量的 0.200 0 g 铸铁，按同样操作作空白液 分取试液和空白液各 5.00 mL，置于 25 mL 容量瓶中，加 5 mL 三乙醇胺（1+1），5 mL 硼砂缓冲液（pH=10.5，1 L 溶液中含 50 g 优级纯硼砂，10 g 优级纯氢氧化钠），5 mL 邻二氮杂菲-四乙烯五胺混合溶液（1 g 邻二氮杂菲溶于 10 mL 乙醇中，加 1 mL 四乙烯五胺，用水稀释至 500 mL，w(Cu) <0.4%时可不加四乙烯五胺），1 mL EGTA-Pb 混合溶液 [0.005 mol/L，取 1.9 g EGTA，加 200 mL 水，加热滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）至恰好溶解，调至 pH5～6；另取 1.53 g 氯化铅，加水溶解后，与 EGTA 溶液混合稀释至 1 L]，加 2.0 mL 偶氮氯膦溶液（0.25 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 将显色液倒入 3 cm 吸收皿中，在剩余溶液中滴加 3 滴 EDTA 溶液（50 g/L）褪色作参比，于波长 576 nm 处测量吸光度
Mn	（1）高碘酸盐氧化光度法 w(Mn)：0.01%～2.0%	试样的溶解同本表中铬的测定方法 分取 10.00 mL 试液，置于 150 mL 锥形瓶中，加 10 mL 高碘酸钾（钠）溶液（40 g/L），加热煮沸 1～2 min，取下，静止 1 min，冷却，定容于 50 mL 用 2 cm 吸收皿，以水作参比，于波长 530 nm 处测量吸光度
	（2）过硫酸铵氧化光度法 w(Mn)：0.01%～2.0%	试样的溶解同本表中铬的测定方法 分取 10.00 mL 试液，置于 150 mL 锥形瓶中，加 20 mL 定锰混合酸 [1 L 溶液中含 25 mL 硫酸、30 mL 硝酸、30 mL 磷酸及 0.1 g 硝酸银]，加热近沸，加 5 mL 过硫酸铵溶液（150 g/L），煮沸 30 s，放置 1 min，冷却，定容于 50 mL。以下操作同上法
Mo	硫氰酸盐-氯化亚锡还原光度法 w(Mo)：0.10%～2.0%	同表 3.1-2 钼的分析方法（1）
Ni	（1）碱性丁二酮肟光度法 w(Ni)：0.030%～2.0%	同表 3.1-1 镍的分析方法（1）
	（2）氨性丁二酮肟光度法 w(Ni)：0.05%～2.00%	同表 3.1-1 镍的分析方法（2）
P	磷钒钼黄光度法 w(P)：0.01%～0.5%	试样的溶解同本表中铬的测定方法 分取 20.00 mL 滤液两份。空白液：加 9.0 mL 水；显色液：加 3.0 mL 钒酸铵溶液（2.5 g/L），6.0 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），放置 5～20 min，用 3 cm 吸收皿，以空白液为参比，于波长 470 nm 处测量其吸光度
ΣRE	（1）铜试剂沉淀分离-偶氮胂（Ⅲ）光度法 w(RE)：0.005%～1.20%	称取 0.100 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 5～8 mL 盐硝混合酸，加热溶解，加 0.8～0.9 mL 高氯酸，继续加热蒸发至冒白烟，并保持 20 s 后取下，稍冷，加 39 mL 冰醋酸（1+7）溶液，摇匀，此时溶液的 pH 应为 0.5～1.0（可用稀盐酸或稀氨水调节），然后加 10 mL 铜试剂溶液（200 g/L），摇匀，放置 10～20 s，用慢速滤纸干滤于干燥的 100 mL 烧杯中 分取 20.00 mL 溶液，置于 25 mL 容量瓶中。加入 2 mL 磺基水杨酸溶液（200 g/L），摇匀，加 2 mL 偶氮胂Ⅲ溶液（0.5 g/L），摇匀，用水稀释至刻度，摇匀。将部分显色液移入 2 cm 吸收皿中，于剩余的显色液中加入 2～3 滴氟化氢铵-氟化铵混合溶液（取 30 g 氟化氢铵及 5 g 氟化铵溶于水中，以水稀释至 100 mL），使稀土络合物褪色作参比，在波长 660 nm 处测量其吸光度



续表 3.1-4

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
ΣRE	(2) 三溴偶氮胂光度法 w(RE): 0.01%～0.1%	称取0.200 0 g试样，加12 mL硫硝混合酸（1 L中含50 mL硫酸和8 mL硝酸），2 mL过氧化氢，加热溶解，并煮沸，使试样溶解完毕，稍冷，再加1 mL过氧化氢，继续加热至沸，取下，冷却，过滤于50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 分取4.00 mL试液于25 mL容量瓶中，加7 mL草酸溶液（50 g/L），5 mL硫硝混合酸（同前），2.5 mL三溴偶氮胂溶液（0.5 g/L），用水稀释至刻度。用2 cm吸收皿，以试剂空白为参比，于630 nm波长处测量吸光度
	(3) 偶氮氯膦-mA光度法 w(RE): 0.01%～0.1%	称取0.100 0 g试样，加5 mL硝酸（1+5），加热溶解，冷却，定容于25 mL。干滤。另取不含稀土的铸铁0.1 g同样操作作空白液。分取试样溶液及空白液各5.00 mL，分别置于25容量瓶中，加7 mL草酸溶液（50 g/L），摇匀，加5 mL偶氮氯膦溶液（0.15 g/L），摇匀，用水稀释至刻度。用3 cm吸收皿，以空白液为参比，于660 nm波长处测定吸光度
Ti*	(1) 变色酸光度法 w(Ti): 0.010%～2.50%	同表3.1-1钛的分析方法（1）
	(2) DAM光度法 w(Ti): 0.010%～2.40%	同表3.1-1钛的分析方法（2）
V	(1) 二苯胺磺酸钠光度法 w(V): 0.010%～1.00%	同表3.1-1钒的分析方法（1）
	(2) 钽试剂萃取光度法 w(V): 0.010%～0.50%	同表3.1-1钒的分析方法（2）

表 3.1-5 合金铸铁的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Cr	过硫酸铵氧化-亚铁滴定法 w(Cr): 0.10%～30.0%	称取0.100 0～1.00 0 g试样，置于250 mL锥形瓶中，加60 mL混合酸（1 L溶液中含硫酸及磷酸各150 mL），加热溶解，滴加硝酸氧化，蒸发至冒烟1～2 min（高铬白口铸铁在近冒烟时，小心滴加硝酸可使碳化物完全破坏）。取下稍冷，加约70 mL热水，温热使盐类溶解，过滤于500 mL锥形瓶中，用热水洗涤沉淀5～6次，加水至约150 mL 以下操作同表3.1-2中铬的测定方法（1）。钒定量参与反应，含钒试样须进行校正，1%钒相当于0.34%铬
Cu	BCO光度法 w(Cu): 0.05%～2.50%	试样的溶解同表3.1-4中铬的测定方法 分取溶液2.00 mL两份［w(Cu) <0.5%时取5.00 mL］，分别置于50 mL容量瓶中。以下操作同表3.1-1中铜的测定方法（1）
Mn	(1) 亚砷酸钠-亚硝酸钠滴定法 w(Mn): 0.10%～2.50%	称取0.250 0～0.500 0 g试样，置于300 mL锥形瓶中，加30 mL混合酸（1 L溶液中含100 mL硫酸、125 mL磷酸及250 mL硝酸），加热溶解后，煮沸驱除氮氧化物，过滤，用硝酸（2+98）溶液洗涤3～4次，滤液稀释至约80 mL 以下操作同表3.1-1中锰的测定方法（3），仅在滴定前补加10 mL硫酸（1+1）
	(2) 过硫酸铵氧化光度法 w(Mn): 0.1%～2.0%	称取0.100 0 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加20 mL混合酸［同上方法（1）］，同上操作，滤液稀释至约50 mL，加5 mL硝酸银溶液（5 g/L）、5 mL过硫酸铵溶液（300 g/L），加热煮沸30 s，取下放置1 min，定容为100 mL。将部分显色液倒入1～2 cm吸收皿中，在剩余溶液中加数滴EDTA溶液（50 g/L），摇匀，使高锰酸的紫红色褪去。以此作参比溶液，于波长530 nm处测量吸光度
Mo	硫氰酸盐-氯化亚锡还原光度法 w(Mo): 0.10%～2.0%	试样的溶解同表3.1-4中铬的测定方法。显色、测定同表3.1-2钼的分析方法（1）
Ni	氨性丁二酮肟光度法 w(Ni): 0.1%～1.0%	试样的溶解同表3.1-4中铬的测定方法。分取5.00 mL试液两份，分别置于50 mL量瓶中。以下操作同表3.1-1中镍的测定方法（2）
Si	氢氟酸处理-钼蓝光度法 w(Si): 0.05%～3.5%	同3.1-2中硅的测定方法



2　钢铁材料光谱分析方法

2.1　原子吸收光谱法

2.1.1　火焰原子吸收法

（1）锰、铜、镍、钴、铝、铅、锑、铋、锡和锌等的测定

锰、铜、镍、钴、铝、铅、锑、铋、锡和锌等元素的测定条件见表3.1-6。

表3.1-6　原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Mn	0.10～2.0	279.5	0.20	Cu	0.01～0.5	324.8	0.50
Ni	0.01～2.0	232.0	0.10	Co	0.01～0.5	240.7	0.20
Al①	0.005～0.1	309.3	0.50	Bi	0.005～0.3	223.1	0.50
Sn②	0.005～0.1	235.5	0.50	Pb	0.005～0.1	217.0	0.50
Sb	0.01～0.1	217.6	0.20	Zn	0.001～0.02	213.9	0.50

①②用氧化亚氮-乙炔火焰，其余均用空气-乙炔火焰。

分析步骤：称取1.000 0 g试样，对于生铁、普碳钢、合金钢（不含钨、铌）试样，加20 mL王水，低温分解，过滤至100 mL容量瓶，加水定容，摇匀。工作曲线以高纯铁作基体匹配，复合母标准溶液中每元素浓度按给出的含量范围配制（或按试样粗测浓度来配制），逐级加入合适复合标准溶液，以空气－乙炔或氧化亚氮－乙炔火焰，用原子吸收光谱测量，测量浓度太高时，可不断旋转燃烧器来获得线性较好的工作曲线，并将试样吸光度限定在曲线高点范围内。如燃烧器旋至90°时仍有个别元素浓度超高，则要求改用次灵敏线或稀释处理或个别元素重配工作曲线（保持有关金属离子不水解的酸度以及试样和工作曲线基体量的一致性）。以上元素含量在0.05%以下时要进行背景校正。于原子吸收光谱仪波长处（见表3.1-6），与标准溶液系列同时，测量吸光度并扣除空白浓度，从工作曲线上查出相应元素的含量。

对含钨、铌试样，称取1.0000 g，加入15 mL王水分解，加入20 mL高氯酸和5 mL磷酸，继续加热至冒高氯酸烟，冷却稀释至100 mL，摇匀。以纯铁作基体的的工作曲线应与试样溶解条件保持一致。以下操作同上述试样的配制标准和测量步骤。

（2）铬、钒、钛、钼的测定

铬、钒、钛、钼等元素的测定条件见表3.1-7。

表3.1-7　原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Cr	0.01～2	357.9	0.50	V	0.005～3.5	318.4	0.50
Ti	0.01～0.5	364.3	0.50	Mo	0.001～3	313.3	0.50

分析步骤：称取1.000 0 g试样，对于生铁、普碳钢、低中高合金钢（不含钨、铌），加20 mL王水，低温分解至无小气泡，加15 mL高氯酸冒烟至近干，加入10 mL盐酸、20 mL水，加热溶解盐类。用中速滤纸过滤至已预置12 mL铝溶液（10 g/L，作干扰抑止剂）的100 mL容量瓶中，洗净滤纸。定容、摇匀。工作曲线用纯铁打底，复合母标准溶液中各元素浓度按给出的质量分数范围配制（或按试样粗测浓度配制），逐级加入合适复合标准溶液，以锐线光源及氧化亚氮-乙炔火焰，于原子吸收光谱仪波长处（见表3.1-7）连续测量，测量浓度太高时，采取前述的旋转燃烧器措施及所需遵循的原则。四元素含量在0.05%以下时，要进行背景校正。铬也可以用空气－乙炔富燃火焰测量，此时加过氯酸铵（20 g/L）作释放剂。

对含钨、铌试样，称取1.000 0 g，加30 mL混合酸（硫酸＋磷酸＋水＝3＋3＋16），加热分解后，加3 mL硝酸，继续加热至冒硫酸烟，冷却，加30 mL水，溶解盐类，冷却，稀释至100 mL容量瓶中，摇匀。以纯铁作基体的工作曲线与试样溶解条件保持一致。以下操作同一般试样的步骤加入标准并进行测量。

（3）钙、镁的测定

测定范围：*w*（Mg）0.005%～0.1%；*w*（Ca）0.002%～0.01%。所用玻璃器皿及滤纸都要用热盐酸（1＋4）洗净。

分析步骤：对生铁、普碳钢、低中高合金钢，称取1.000 0 g试样置于石英烧杯中，加入20 mL盐酸（1＋1）、3 mL硝酸，加热溶解试样后，过滤于100 mL容量瓶，洗净滤纸，加入10 mL原子吸收专用氯化锶溶液（0.02 g/L），加水定容，摇匀。

单独分析球墨铸铁中含量为0.03%～0.06%的镁时，可用高氯酸冒烟、硅脱水明显，残渣中镁含量＜0.000 8%，基本可忽略不计。由于不同厂家生产的优级纯高氯酸中钙的空白都有，且差异较大，所以钢中单独测定钙或镁钙联测时要慎用高氯酸。

工作曲线所含纯铁量等于试样量，标准溶液中各元素浓度按给出的含量范围配制（或按试样粗测浓度来配制），逐级加入合适双标准，以锐线光源和氧化亚氮-乙炔火焰（试样不含主量铝和钛时，镁亦可用空气-乙炔火焰测量）。分别在285.2 nm、422.7 nm波长处，与标准溶液系列同时，测量镁和钙的吸光度并扣除空白浓度。从工作曲线上查出相应元素的含量。

原子吸收光谱火焰法通用提示条件：空心阴极灯平均灯电流，直流8～10 mA或方波脉冲调制型则2～3 mA；负高压250～850 V自动增益；燃烧器平面距灯光斑轴心高度5～14 mm可调（大致空气-乙炔焰时5～8 mm、氧化亚氮-乙炔焰时6～10 mm）；雾化器提升量5～8 mL/min；雾化效率6%～12%；测量小信号时有精度扩展或量程扩展；助燃气，空气-乙炔火焰，空气6～7L/min（压力0.2 MPa），乙炔0.9～1.4L/min（压力0.08 MPa）。氧化亚氮-乙炔火焰要由空气-乙炔火焰经三通开关转化或仪器自动切换（限用5 cm燃烧头），氧化亚氮5～6L/min（压力0.2 MPa），乙炔3.5～4.2 L/min（压力0.08 MPa），内焰红羽毛8～15 mm。另外燃烧头有水冷装置的点火后无须预热，无水冷装置的则须预热15 min。铝、锑、锡、铬、钒、钛和钼采用近富燃火焰；锰、钴、铁、银、铟、金采用化学计量中性火焰；铜、镍、铅、铋、锌、钙、镁、镉、钠等采用贫燃火焰。

2.1.2　石墨炉原子吸收法

（1）生铁、普碳钢中砷、铋、铅、锑和锡的测定

生铁、普碳钢中砷、铋、铅、锑和锡等元素的测定条件见表3.1-8。

表3.1-8　石墨炉原子吸收光谱法的测定条件

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
As	0.000 1～0.005	193.7	0.50	Sb	0.000 1～0.005	217.6	0.20
Bi	0.000 1～0.005	223.1	0.50	Sn	0.000 1～0.005	235.5	0.50
Pb	0.000 1～0.005	283.3	0.50				

称取0.500 0 g试样，置于洁净石英烧杯中，加入20 mL硝酸（1+3），加热溶解，过滤于50 mL量瓶中，用硝酸（1+4）洗残渣，并以此硝酸定容。碳钢可以不过滤，直接倒入自动进样器小杯中。测定砷、锡、锑、铅时，取20 μL试液；测定铋时，取40 μL（先吸取20 μL加入石墨管内经干燥后，加20 μL再次干燥），按表3.1-9所列的仪器条件及石墨炉程序进行测定。如含量超出线性范围，稀释后再测定。锡和锑试液酸度为硝酸（1+4）；砷、铅、铋稀释一倍时可用水，按原来工作条件测定对结果没影响。用工作曲线（纯铁底，有标定值；峰高法）或用标准加入（峰高法）。必须用氘灯或塞曼效应进行背景校正。于原子吸收光谱仪波长处（见表3.1-8），与标准溶液系列同时，测量吸光度并扣除空白浓度，从工作曲线上查出相应元素的含量。

表3.1-9 生铁、普碳钢石墨炉原子吸收工作条件

操作步骤（段）	温度/℃	升温时间 t/s	保持时间 t/s	氩气流速 /mL·min⁻¹
测砷干燥	110	10	30	300
灰化	900	5	40	300
原子化	2 700	1	5	10
净化	2 800	1	5	300
测铋干燥	110	10	30	300
灰化	500	5	60	300
原子化	2 200	0	4	0
净化	2 800	1	10	300
测铅干燥	110	10	30	300
灰化	400	5	60	300
原子化	2 200	1	4	0
净化	2 800	1	7	300
测锑干燥	110	10	30	300
灰化	400	5	40	300
原子化	2 700	1	3	0
净化	2 800	1	5	300
测锡干燥	110	10	30	300
灰化	800	5	40	300
原子化	2 700	1	4	0
净化	2 800	1	5	300

注：升温时间“0”即为用最大功率加热升温。

（2）合金钢中砷、铋、铅、锑、锡、硒、碲和锌的测定

合金钢中砷、铋、铅、锑、锡、硒、碲和锌等元素的测定条件见表3.1-10。

表3.1-10 石墨炉原子吸收光谱法的测定条件

元素	含量范围（质量分数）/%	波长 /nm	通带 /nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长 /nm	通带 /nm
As	0.000 1～0.005	193.7	0.50	Sb	0.000 1～0.005	217.6	0.20
Bi	0.000 1～0.005	223.1	0.50	Sn	0.000 1～0.005	235.5	0.50
Pb	0.000 1～0.005	283.3	0.50	Zn	0.000 1～0.005	213.9	0.50
Se	0.000 1～0.005	196.0	0.50	Te	0.000 1～0.005	214.3	0.50

取0.400 0 g试样，置于PTFE洁净小烧杯中，加入2 mL水、4 mL氢氟酸和2 mL硝酸，加热溶解，蒸发至呈现皮膜状，再加入1 mL水、0.5 mL氢氟酸和1 mL硝酸微热，冷却后移入PTFE瓶中，用亚沸蒸馏水稀释至20 mL，用超声波溶解盐类及混匀。用标准加入峰高法进行测定。溶液质量分数为1%。各元素工作参数见表3.1-11。必须用氘灯或塞曼效应进行背景校正。于原子吸收光谱仪波长处（见表3.1-10），与标准溶液系列同时，测量吸光度并扣除空白浓度，从工作曲线上查出相应元素的含量。

表3.1-11 合金钢石墨炉原子吸收工作条件

操作步骤（段）	温度/℃	升温时间 t/s	保持时间 t/s	氩气流速 /mL·min⁻¹
测砷干燥	130	10	50	300
灰化	1 200	1	20	300
原子化	2 400	0	5	0
净化	2 800	1	4	300
测铋干燥	130	10	50	300
灰化	800	1	5	300
原子化	1 600	0	3	0
净化	2 800	1	4	300
测铅干燥	120	10	30	300
灰化	800	5	60	300
冷却	20	1	20	300
原子化	1 800	0	3	0
净化	2 800	1	4	300
测锑干燥	130	10	50	300
灰化	800	1	20	300
原子化	2 100	0	4	0
净化	2 800	1	4	300
测锡干燥	130	10	60	300
灰化	900	1	60	300
原子化	2 200	0	5	0
净化	2 800	1	4	300
测锌干燥	130	5	30	300
灰化	800	10	20	300
原子化	1 100	0	4	0
净化	2 800	1	4	300
测硒干燥	160	10	40	300
干燥	250	10	30	300
灰化	1 100	10	30	300
冷却	20	1	20	300
原子化	2 300	0	3	0
净化	2 800	1	4	300
测碲干燥	160	10	40	300
干燥	250	10	30	300
灰化	1 000	10	30	300
冷却	20	1	20	300
原子化	1 900	0	5	0
净化	2 800	1	4	300

注：1. 升温时间“0”即为最大加热功率升温。
2. 净化后面均有冷却过程：温度20℃、升温时间 t 1 s、保持时间 t 20 s、氩气流速300 mL/min。
3. 测砷、铋、铅、锑、锡、硒、碲均用平台石墨管，测锌用普通石墨管。测铅、硒各加硝酸镁200 μg和20 μg；测锡加磷酸氢铵200 μg和硝酸镁20 μg。

2.1.3 氢化物发生原子吸收法（HG－AAS）和原子荧光光谱法（HG－AFS）

氢化物发生-原子吸收光谱（原子荧光）法测定砷、铋、



锑、硒、锡和碲的测定条件见表 3.1-12。

表 3.1-12 氢化物发生-原子吸收光谱（原子荧光）法的测定条件

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
As	0.000 05 ~ 0.005	193.7	0.50	Sb	0.000 05 ~ 0.005	217.6	0.20
Bi	0.000 05 ~ 0.005	223.1	0.50	Sn	0.000 05 ~ 0.005	224.6	0.50
Se	0.000 05 ~ 0.005	196.0	0.50	Te	0.000 05 ~ 0.005	214.3	0.50

生铁、普碳钢试样，称取 0.100 0 ~ 0.200 0 g，加 10 ~ 20 mL硝酸（1+3）溶解，加 2 mL 高氯酸，加热至刚冒烟。冷却，加热溶解盐类，冷却后移入 50 mL 量瓶，稀释至刻度，摇匀。对合金钢试样，称取 0.100 0 ~ 0.200 0 g，加 10 mL 王水（1+1），低温加热溶解，加 2.5 mL 脲（200 g/L），微沸驱尽氮的氧化物。冷却后定容于 50 mL，摇匀。

1）砷、锑的测定（均用预还原法） 吸取适量上述母液于 25 mL 量瓶中，加 5 mL 盐酸（1+1），5 mL 抗坏血酸溶液（200 g/L），2.5 mL 碘化钾溶液（200 g/L）。合金钢还须加 5 mL 邻氮二杂菲溶液（50 g/L）[或 2.5 mL 柠檬酸三钠溶液（200 g/L）]，加水稀释至刻线，摇匀。纯铁工作曲线同上操作。高合金钢可用标准加入法。加 1 mL 硼氢化钾溶液（10 g/L，含氢氧化钠 0.2 mol/L），用汞/氢化物装置和主机（HG-AAS 或 AFS）测定。

2）铋的测定 吸取适量母液于 25 mL 量瓶中，加 5 mL 盐酸（1+1），加水稀释至刻线，摇匀。纯铁工作曲线同上操作。钢铁中铋含量甚低，分析铋含量 > 0.000 001% 时，一次反应基体量要达 50 mg 左右，超过称量。高合金钢须加 2.5 mL 柠檬酸三钠溶液（200 g/L），以标准加入法测定。加 1 mL硼氢化钾（10 g/L,），用 HG-AAS 或 AFS 测定。

3）硒、碲的测定 吸取适量母液于 25 mL 量瓶中，加盐酸匹配至 6 mol/L。微沸 5 min，冷却。加 5 mL 柠檬酸溶液（400 g/L）（测碲再加入 2 mL 盐酸），加水稀释至刻线，摇匀。纯铁工作曲线同样操作。高合金钢可用标准加入法。加 1 mL硼氢化钾溶液（10 g/L），用 HG - AAS 或 AFS 测定。

测铅、锡方法仅适用于生铁、纯铁和普碳钢。

4）铅的测定 称取 0.500 0 g 试样，加 10.0 mL 硝酸（1+3）温热溶解，空白则蒸至近干，冷却，稀释至 50 mL 刻度，摇匀。用标准加入法，吸取 5.00 mL 溶液于 25 mL 量瓶中，加 1 mL 硝酸（3+47），边摇边加 2.5 mL 柠檬酸三钠（200 g/L），加 1 mL 铁氰化钾（0.1 mol/L，100 mL 中含 3.5 mL新开瓶氨水），稀释至刻度后摇匀。加 1 mL 硼氢化钾溶液（10 g/L），用 HG - AAS 或 AFS 测定。氢化反应后 pH 值在 7 ~ 8 为佳，铅标准多级稀释时不必补酸。

5）锡的测定 称取 0.500 0 g 试样，加 20.0 mL 王水（1+1）温热溶解，冷却，稀释至 50 mL 刻度，摇匀。用标准加入法，根据含量吸取适量溶液（以最多 10 mL 计，少吸则用空白补足酸度），加 2 mL 硝酸（1+15），边摇边加 2 mL 柠檬酸三钠溶液（200 g/L），稀释至 50 mL 体积。加 1.5 mL 硼氢化钾溶液（20 g/L），用 HG-AAS 或 AFS 测定。氢化反应后 pH 值在 4.5 ~ 5.5 为佳。控制纯锡母标准酸度 12%，否则易水解；但又易引起标准加入法时曲线高低点酸度不一致而影响测定。因此锡标准可配制浓些，用微量加液器加入标液较理想。

2.2 光电直读光谱法

现代直读光谱已在炉后甚至在第三方公正实验室得到应用和认可。就钢铁检测来说，它分通用钢铁程序（可用于半定量）了还有门类较细的分程序用于定量。如低合金钢、易切削钢、铬钢、铬镍钢、锰钢、高速钢、阀门钢、含镍耐热钢、铸铁、球墨铸铁、合金铸铁以及小试样程序等。该光谱仪在工厂制造时已将这些众多的工作曲线用各类标准样品含量由低到高绘制并储存在电脑中，弥补了火花源光谱基体干扰大，工作曲线呈二次、三次回归方程等严重问题。另外它精确度得到改良的是，使用了电流可调数字式单向放电方波脉冲可控火花——两电极缝间隙可长时保持不变、放电条件也随之稳定；并可利用电脑采集各通道不同时段放电达稳定时的光谱进行积分，发展了时间分辨光谱技术。表 3.1-13 列出了火花（电弧）光电发射光谱测定钢铁时的通道设置、测量范围和内标线等。

表 3.1-13 典型仪器钢铁中组成和杂质元素通道检量范围（真空型）

元素通道	光谱线 λ	谱线级数	位置/nm	狭缝出/μm	检量范围（质量分数）/%	元素通道	光谱线 λ	谱线级数	位置/nm	狭缝出/μm	检量范围（质量分数）/%
Al - H	308.21	1	308.21	50	0.005 00 ~ 5.000	Mn - 3	263.82	1	263.82	75	0.200 0 ~ 25.00
Al - L	394.40	1	394.40	50	0.000 30 ~ 0.300	Mn - 2	293.30	1	293.30	50	0.000 40 ~ 3.000
As	189.04	2	378.08	25	0.000 50 ~ 0.300	Mo	281.61	1	281.61	50	0.000 80 ~ 10.00
B	182.64	2	365.28	37	0.000 10 ~ 1.000	N - H	174.52	2	349.04	37	0.030 0 ~ 0.650
Bi	306.77	1	306.77	25	0.001 00 ~ 0.300	Nb	319.49	1	319.49	37	0.001 00 ~ 3.000
C	193.09	2	486.18	50	0.002 50 ~ 4.500	Ni - 3	243.78	2	487.56	75	1.000 ~ 40.00
Ca	396.85	1	396.85	37	0.000 50 ~ 0.100	Ni - 1	231.60	2	463.20	37	0.000 60 ~ 5.000
Ce	401.24	1	401.24	37	0.001 50 ~ 0.500	P	178.28	2	356.56	25	0.000 30 ~ 1.500
Co - H	258.03	1	258.03	37	0.200 00 ~ 20.00	Pb	405.78	1	405.78	37	0.000 50 ~ 0.500
Co - L	228.61	2	457.22	50	0.000 50 ~ 5.000	S	180.73	2	361.46	37	0.000 30 ~ 0.400
Cr - H	298.91	1	298.91	75	0.100 0 ~ 35.00	Sb - 1	217.58	2	435.16	37	0.001 5 ~ 0.500 0
Cr - L	267.71	1	267.71	50	0.000 60 ~ 5.000	Si - 1	212.41	2	424.82	50	0.001 0 ~ 8.000
Cu - H	510.55	1	510.55	75	0.050 0 ~ 10.00	Sn - L	189.98	2	379.96	37	0.001 0 ~ 0.300
Cu - L	324.75	1	324.75	37	0.000 10 ~ 0.300	Ta	240.06	1	240.06	37	0.005 0 ~ 0.200 0
Cu - M	224.26	1	224.26	50	0.002 00 ~ 1.000	Ti	337.27	1	337.27	50	0.000 20 ~ 2.200
Fe - H	273.07	1	273.07	75	共用内标线	V	311.07	1	311.07	37	0.000 50 ~ 10.00
La	433.37	1	433.37	37	0.001 00 ~ 0.500	W	220.44	2	440.88	50	0.003 0 ~ 25.00
Mg - 1	279.07	1	279.07	37	0.001 00 ~ 0.500	Zn	334.50	1	334.50	25	0.001 0 ~ 0.200 0
Mg - 3	285.21	1	285.21	37	0.000 10 ~ 0.050 0	Zr	343.82	1	343.82	37	0.000 50 ~ 0.300 0

2.2.1　碳素钢和中、低合金钢中多元素同时测定

碳素钢和中、低合金钢光电直读光谱分析的测定条件见表 3.1-14。

表 3.1-14　碳素钢和中低合金钢测定范围和测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm
C	0.1～1.2	193.09	Si	0.1～2.0	181.69；212.41
Mn	0.05～2.0	192.12；293.30	P	0.005～0.070	177.49；178.28
S	0.005～0.070	180.73；182.00（2）	Cr	0.1～2.5	298.91；206.54
Ni	0.005～0.070	218.49；231.60	W	0.1～2.0	202.99；220.44
Mo	0.01～0.1	202.03；281.61	V	0.05～0.50	214.09；311.07
Al	0.05～1.5	186.27；308.21	Ti	0.03～0.50	190.86；337.27
Cu	0.06～0.50	224.26；298.91	Nb	0.05～0.50	210.94；319.49
Co	0.02～0.40	228.61；258.03	B	0.001～0.010	182.59；182.64
Zr	0.005～0.050	179.00；343.82			

本方法适合于平炉、电炉、感应炉、电渣炉、转炉等铸态或锻轧、直径为 25～60 mm、高度为 10～60 mm 的整平面块状样品。研磨材料粒度为 0.69～0.25 mm 氧化铝或碳化硅砂轮或砂纸；辅助电极为直径为 5～7 mm，顶端为 45°～120°圆锥形银电极或直径为 1 mm 平头钨针电极；分析放电间隙为 4～6 mm；火花室控制气为纯度 99.99%的氩气，冲洗 6～15 L/min，分析 2.5～7 L/min，静止 0.5～1 L/min，喷射电极 2～2.5 L/min；预燃时间 5～40 s，测光积分时间 5～25 s。预燃期高能放电，积分期低能放电。分光系统的一级光谱线色散率应小于0.6 nm/mm，焦距为 0.75～2.0 m，波长为 170～400 nm。真空型的分光计其真空度应在 0.03 mmHg 柱以下。根据中、低合金钢种类、化学成分选择标准样品、再校准样品和控制样品以及选择内标线和分析线。不同仪器所推荐的分析线可能不同，可以根据非干扰情况来选择，但一旦分析线不能更换又遇干扰，则可加适当波长范围滤光片来滤去干扰波长。

2.2.2　不锈钢中多元素同时测定

不锈钢光电直读光谱分析的测定条件见表 3.1-15。

表 3.1-15　不锈钢测定范围和测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm
C	0.1～1.2	193.09	Si	0.1～1.2	251.61；212.41
Mn	0.1～2.2	263.83；293.30	P	0.005～0.050	177.49；178.28
S	0.001～0.050	180.73；182.00（2）	Cr	7.0～21	267.71；206.54
Ni	6.0～17.0	243.78；231.60	W	0.05～0.80	400.8；220.44
Mo	0.04～0.70	317.0；281.61	Cu	0.04～0.40	324.75；311.07
Al	0.05～1.5	396.15；308.21	Ti	0.05～1.10	324.2；337.27

本方法适合于各种炉体冶炼的铸态或锻轧、直径为15～60 mm、高度为 10～60 mm 的整平面块状样品。研磨材料粒度为 0.69～0.25 mm 氧化铝或碳化硅砂轮或砂纸；辅助电极为直径为 4～7 mm，顶端为 45°～120°圆锥形银电极或直径为 1 mm 平头钨针电极；分析放电间隙为 4～6 mm；火花室控制气为纯度为 99.99%的氩气，冲洗 6～15 L/min，分析 2.5～7 L/min，静止 0.5～1 L/min，喷射电极 2～2.5 L/min；预燃时间 5～20 s，测光积分时间 5～20 s。预燃期高能放电，积分期低能放电。分光系统的一级光谱线色散率应小于0.6 nm/mm，焦距为 0.50～2 m，波长为 170～511 nm。真空型的分光计真空度应在 0.03 mmHg 柱以下。根据不锈钢种类、化学成分选择标准样品、再校准样品和控制样品以及选择内标线和分析线。

2.3　电感耦合等离子体发射光谱法

2.3.1　碳素钢，中、低合金钢和生铁中多元素连续测定

电感耦合等离子体发射光谱法（ICP-AES）测定碳素钢，中、低合金钢和生铁的条件见表 3.1-16。

表 3.1-16　中低合金钢和生铁测定范围和测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm
Co	0.005～0.50	228.616	Si	0.05～0.50	251.611
Mn	0.05～2.5	257.610	P	0.005～0.050	197.070
As	0.005～0.10	189.042	Cr	0.005～2.5	267.716
Ni	0.005～2.0	231.604	V	0.05～0.50	310.230
Co	0.005～1.0	228.616	Cu	0.005～0.50	324.754
Al	0.01～1.5	396.152	Ti	0.01～0.50	337.280
Sn	0.005～0.10	189.989	Mg	0.005～0.1	285.213

分析步骤：称取 0.500 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，对碳素钢，中、低合金钢，加入 30 mL 硝酸（1＋5），3 mL 盐酸，放置片刻，待剧烈反应减缓后，加热溶解。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。如有碳、氮化物沉淀，须沉淀后测定清液。对生铁样品，改用 20 mL 硝酸（1＋1）溶解，加 5 mL 高氯酸，加热至刚冒烟，冷却，移入 100 mL



容量瓶中，加 3 mL 盐酸，用水稀释至刻度，摇匀。

视含量范围（或按试样粗测浓度）配制多元素复合母标准溶液，工作曲线所含铁量等于试样量；样品最后酸介质不同的要分开配制工作曲线（如生铁试样制备）。逐级加入合适复合标准，形成各元素浓度梯度。将碳素钢、低合金钢系列和生铁系列两套工作曲线稀释至刻度，摇匀。以 ICP-AES 提示分析条件进行定量测定。测定空白溶液和试样溶液中各待测元素的光谱强度，由工作曲线计算各相应组分或杂质的含量。

2.3.2 合金钢中多元素连续测定

ICP-AES 测定合金钢的条件可见表 3.1-17。

表 3.1-17 合金钢测定范围和测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm
Co	0.1 ~ 3.0	228.616	Ta	0.1 ~ 1.5	226.230；268.517
Mn	0.1 ~ 2.5	257.610	V	0.05 ~ 5.0	309.311
As	0.005 ~ 0.10	193.699	Cr	7.00 ~ 21	267.716；359；349
Ni	6.0 ~ 17.0	231.604；341.574	W	0.05 ~ 6.0	207.911
Mo	0.04 ~ 6.0	202.030	Cu	0.04 ~ 3.0	324.754
Al	0.03 ~ 0.30	394.401	Ti	0.05 ~ 2.5	337.280
Nb	0.1 ~ 1.5	309.112	Zr	0.01 ~ 0.50	334.910

不锈钢：称取 0.100 0 g 试样，置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 水，加入 12 mL 盐酸硝酸混合酸（9 + 1），低温加热溶解至清，冷却，稀释至 100 mL 容量瓶中，摇匀。

含钨等元素高合金钢：称取 0.100 0 g 试样，置于200 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL 氢氟酸、5 mL 硝酸，加热溶解，加 6 mL 磷酸、3 mL 硫酸，冒烟至 8 ~ 9 mL，冷却，稀释至 100 mL 容量瓶中（如需测铝，则用石英容量瓶），摇匀。

视实际需测元素含量范围（或按试样粗测浓度）配制多元素复合母标准溶液，工作曲线所含铁量按工作曲线组成元素递减，逐级加入合适复合标准，形成各元素浓度梯度。将工作曲线稀释至刻度，摇匀。其中铬、镍含量大于 17% 时，要稀释 5 倍再测量（工作曲线同步进行）。按 ICP-AES 提示条件进行定量测定。测定空白溶液和试样溶液中各待测元素的光谱强度，由工作曲线计算各相应组分或杂质的含量。

仪器提示条件如下：

1）对光电倍增管单道扫描 ICP-AES：第一块光栅刻线 4 320 条/mm，可使用波长 170 ~ 450 nm；第二块光栅刻线 2 400 条/mm，可使用波长 400 ~ 800 nm。射频功率 1 000 W（40.68 MHz）；观察高度 11 ~ 16 mm；氩气纯度 ≥ 99.995%，载气流量 0.5 ~ 1.2 L/min；冷却气 12 ~ 15 L/min；蠕动泵转速 100 r/min；提升量 0.8 ~ 1.2 mL；工作模式，峰高法；积分时间 2 ~ 3 s；入射狭缝 25 μm，出射狭缝 80 μm。

2）对固态检测器全谱同时直读 ICP-AES：中阶梯光栅（棱镜）复合分光，160 ~ 800 nm；射频功率 1 150 W（27.12 MHz）；观察高度 11 ~ 16 mm；载气流量 0.5 ~ 1.2 L/min；冷却气 12 ~ 15 L/min；蠕动泵转速 130 r/min；提升量 0.8 ~ 1.2 mL；工作模式，峰高法；积分时间，短波 20 s，长波5 s；入射狭缝 50 μm，无出射狭缝，以凹面聚光镜将众多分析线聚焦至检测器。

对多种 ICP－AES 变化分析元素的条件提示：信背比将随着功率的增大出现极大值，然后一直减小，谱线激发能越低，减少越甚。谱线‘激发能较低的原子线’其最佳信背比一般在较大的载气流量时出现；而有较高激发能（或电离能）的谱线如多数离子线，则最佳信背比在较小的载气流量时出现。易挥元素峰值观测高度较低，难挥发元素（或离子线）峰值观测高度较高。

编写：马冲先（上海材料研究所）
张宏鹤（上海材料研究所）
戴亚明（上海材料研究所）



第 2 章　非铁金属材料分析方法

1　铜及铜合金分析方法

铜及铜合金是工业部门中应用很广泛的一类非铁金属材料。按其元素的组成，可分为纯（紫）铜、黄铜、青铜及白铜等四大类。纯铜呈紫红色，质软，具有良好的导电性、导热性、耐蚀性和延展性，含有微量杂质就会降低铜的导电性和增加其硬度。纯铜主要用于制造导线、印刷线路版和铜合金。铜及铜合金的分析方法通常有重量法、滴定法、光度法、电化学分析法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法等。

1.1　铜及铜合金化学分析方法

铜合金因种类和牌号不同，元素组成及含量也不太一致，经常需要分析的元素有：铜、锌、铅、锡、锰、铝、铁、镍、磷等 20 多种。铜及铜合金中常见元素的化学分析方法列于表 3.2-1。

表 3.2-1　铜及铜合金化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	（1）苯甲酸铵分离-EDTA 滴定法 w(Al)：0.50% ~ 12.00%	称取 0.500 0 g 试样置于 400 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸（1+1）溶解。加水至约 80 mL，滴加氨水（1+1）至出现沉淀，立即加入盐酸（1+4）使沉淀恰好溶解。加 25 mL 盐酸-乙酸钠缓冲溶液（pH=4.4）和 10 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），加水至约 180 mL，煮沸，加 20 mL 苯甲酸铵溶液（100 g/L），搅匀，保温，陈化。用中速定量滤纸过滤。沉淀用热盐酸（1+2）溶解，溶液接收于原烧杯中。加热溶解盐类，准确加入适量 EDTA 溶液（0.05 mol/L），用氨水调至对硝基苯酚指示剂呈黄色，再用盐酸（1+1）调至无色并过量 1.5 mL。煮沸 2 min，冷却。加数滴 XO 指示剂（1 g/L），5 mL 六次甲基四铵溶液（300 g/L），用锌标准溶液（0.02 mol/L）滴定过量的 EDTA，溶液由黄色变为红紫色为终点
	（2）CAS 光度法 w(Al)：0.05% ~ 0.50%	称取 0.100 0 g 试样，加 3 mL 盐酸（1+1）及过氧化氢溶解后，加 1.5 g 氯化铵，定容 100 mL。分取 5.00 mL试液两份，分别置于 100 mL 容量瓶中。显色液：加 1 滴甲基橙指示剂（2 g/L），滴加氨水（1+4）至恰呈黄色，立即滴加盐酸（1+11）至复呈红色，并过量 4 mL，加 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合液（每 100 mL中含硫脲 2 g、抗坏血酸 0.1 g），5 mL CAS 溶液（0.5 g/L），10 mL 六次甲基四铵溶液（300 g/L），加水至刻度。底液空白：滴加 5 滴氟化铵溶液（5 g/L），其余同上操作，以底液空白为参比，于波长 550 nm 处测定吸光度
As	（1）Ag-DDTC 光度法 w(As)：0.001% ~ 0.150%	称取 1.000 ~ 5.000 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 40 mL 硝酸（1+1）溶解，定容为 100 mL 或 200 mL。分取适量，用氢氧化铁共沉淀分离铜并富集砷，沉淀用 20 mL 热硫酸（1+5）、2 mL 盐酸（1+1）溶解，用水洗涤，洗涤接受于氢化物发生器中。加水至 40 mL，加 2 mL 碘化钾溶液（200 g/L）、5 mL 氯化亚锡溶液（40 g/L）、4 g 无砷锌粒，盖好瓶塞，常温下放置 10 min，吸收瓶中盛有 10 mL 或 25 mL 吸收液，以试剂空白为参比，于波长 520 nm 处测其吸光度
	（2）MIBK 萃取光度法 w(As)：0.001 0% ~ 0.10%	将乙酸丁酯萃取磷后的水溶液（见本表铜合金测磷方法），加 10 mL MIBK，萃取 1 min，用约 10 mL 盐酸（3+17）洗涤有机相后，加 2 mL 氯化亚锡溶液（10 g/L）还原，弃去水相，加 1 mL 无水乙醇，于波长 720 nm处，对 MIBK 测定吸光度 对磷、砷含量均低的铜合金，可称 0.500 0 g 试样全部萃取；对磷高而砷低的试样可增加分取量，萃取除磷后再测砷
Be	（1）CAS 光度法 w（Be）：0.005% ~ 0.02%	称取 0.200 0 g 试样置于 125 mL 锥形瓶中，加 15 mL 硝酸（1+3）温热溶解，加 5 mL 脲溶液（100 g/L），定容为 200 mL。分取 5.00 mL 试液置于 100 mL 容量瓶中，加 1 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L）、2 mL EDTA 溶液（100 g/L）（如试样含钛，应加 15 滴过氧化氢）。加 20 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH=4.6），加入测定量的氢氧化钠溶液（100 g/L），氢氧化钠的加入量须预先测量。[测定方法如下：另取试液 5.00 mL，加 1 滴甲基红指示剂（2 g/L），滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）至溶液恰呈黄色，记录所加滴数。] 加水至约 80 mL，准确加入 10 mL CAS 溶液（1.5 g/L），加水至刻度摇匀。以试剂空白为参比，于波长 570 nm 处测定吸光度
	（2）氧化铍重量法 w（Be）：1.0% ~ 3.0%	称取 2.000 0 g 试样，加 60 mL 混合酸（500 mL 中含 100 mL 硫酸及 60 mL 硝酸）溶解。电解除铜后溶液定容为 200 mL，分取适量（相当于含铍 20 mg 左右）置于 250 mL 烧杯中，加水至约 100 mL。加 2 mL EDTA 溶液（100 g/L），滴加氨水（1+1）至出现沉淀，再过量 10 mL，在室温下放置 2 ~ 3 h 后用中速滤纸过滤，用硝酸铵溶液（10 g/L）洗涤沉淀，滤纸及沉淀移入铂坩埚中，在 1 000℃灼烧至恒重。所得氧化铍的质量乘以 0.360 3 即得铍量，再换算成质量分数
	（3）焦磷酸铍重量法 w（Be）：1.50% ~ 2.50%	称取 1.000 0 g 试样置于 250 ~ 300 mL 高型烧杯中，加入 10 mL 硝酸、5 mL 硫酸，盖上表面皿，加热至试样完全溶解。电解除铜后，将溶液蒸发至 90 ~ 100 mL（如有沉淀则过滤。若试样中含钛，加 3 mL 过氧化氢），加 10 mL EDTA 溶液（50 g/L），加热煮沸 2 ~ 3 min，冷却，加 15 mL 磷酸氢二铵溶液（200 g/L）。用氨水中和至溶液浑浊，滴加盐酸至溶液澄清，并过量 3 滴，在搅拌下加入 15 mL 乙酸铵溶液（200 g/L），将溶液置于沸水浴中，并不断进行搅拌，使絮状沉淀转变成晶形沉淀。保温 10 ~ 20 min，放置 4 ~ 5 h，沉淀用慢速定量滤纸并加少量纸浆过滤。用温热的硝酸铵溶液（2+98）洗涤烧杯及沉淀各 4 ~ 5 次，并用滤纸擦拭玻璃棒及杯壁，使沉淀完全转移至漏斗中，继续洗涤滤纸和沉淀 7 ~ 8 次。将含有沉淀的滤纸，移入已恒重的坩埚中，烘干、灰化，移入高温炉中灼烧，于 850℃下保温 1.5 ~ 2 h。取出，放入干燥器中放置 2 h，称重，并反复灼烧至恒重，所得焦磷酸铍的质量乘以 0.093 8 即得铍量，再换算成质量分数





续表 3.2-1

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Bi	(1) 氢氧化铁共沉淀分离-碘化钾光度法 w(Bi)：0.000 5%～0.020%	称取 1.000～3.000 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 25 mL 硝酸（1+1）溶样，经氢氧化铁共沉淀两次，分离铜等并富集铋，沉淀用 10 mL 热盐酸（1+1）溶解，加 2.5 mL 硫酸（3+1），于 80～90℃ 水浴加热 30 min，取下冷却，加 4 mL 酒石酸溶液（50 g/L），将溶液移入 25 mL 容量瓶中，加 2 mL 抗坏血酸溶液（50 g/L）、5 mL 碘化钾溶液（200 g/L），加水至刻度。在暗处放置 10 min，以试剂空白为参比，在波长460 nm处测其吸光度
	(2) 水合二氧化锰分离-DDTC 光度法 w(Bi) ＞0.000 1%	称取 20.00 g 试样置于 500 mL 烧杯中，加 160 mL 硝酸（1+1）经水合二氧化锰共沉淀分离铜并富集铋。用盐酸和过氧化氢溶解沉淀，加 5 mL 硫酸（1+1）冒烟。冷却后加 10 mL 盐酸（1+1），定容为 50 mL 分取 25.00 mL 溶液于 100 mL 分液漏斗中，加 5 mL 酒石酸钾（钠）溶液（100 g/L）、2 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），加氨水（1+1）至生成的铜络合物的蓝色变浅，加 5 mL EDTA 混合液［EDTA（50 g/L）及氰化钾溶液（50 g/L）等体积混合］，5 mL DDTC（2 g/L）、10 mL 四氯甲烷，萃取 3 min，有机相于波长 370 nm 处测定吸光度
C	(1) 气体容量法 w(C)：0.05%～3.0%	可按钢铁篇中碳的方法测定。测定时采用如下燃烧条件：炉温 1 150～1 200℃，可不加助熔剂
	(2) 高频炉燃烧-红外吸收法 w(C)：0.001 0%～0.20%	称取 0.400～1.100 g 试样置于专用坩埚内，试样上面覆盖 1 g 钨锡助熔剂，再按仪器说明书规定程序操作。由计算机自动给出碳的含量
Cd	(1) 镉试剂光度法 w(Cd)＞0.250%～1%	称取 0.100 0 g 试样置于 100 mL 锥形瓶中，加 2 mL 盐酸，1～2 mL 过氧化氢，溶解后移入200 mL容量瓶中，加水 150 mL，加 20 mL 抗坏血酸溶液（20 g/L），10 mL 硫氰酸钾溶液（100 g/L），加水至刻度，干滤。分取试液 5.00 mL 或 10.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中，加 4 mL 酒石酸钾钠溶液（100 g/L），滴加氢氧化钾溶液（4 mol/L），刚果红试纸恰呈红色，并过量 8 滴，加 2 mL 氰化钾溶液（60 g/L），加水至约70 mL，加 20 mL 显色液［100 mL 中含 4 mL 酒石酸钾钠溶液（100 g/L）、24 mL 氢氧化钾溶液（200 g/L）、2 mL TritonX-100 溶液（1+9）、40 mL 乙醇及 20 mL 镉试剂溶液（0.2 g/L）］，加水至刻度摇匀。另取纯铜 0.1 g 按同样方法处理后作试剂空白，以试剂空白为参比，在波长 485 nm 处测定吸光度
	(2) EDTA 滴定法 w(Cd)＞0.5%	称取 0.500 0 g 试样置于 100 mL 两用瓶中，加 4 mL 盐酸，3～4 mL 过氧化氢，溶解后加水至约 70 mL，加 10 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），煮沸，加 10 mL 硫氰酸钾溶液（100 g/L），冷却加水至刻度，摇匀，干滤。分取滤液 50.00 mL 置于 250 mL 烧杯中，加 5 mL 硫脲溶液（50 g/L）、10 mL 氰化钾溶液（100 g/L），加六次甲基四铵溶液（300 g/L）至刚果红试纸呈紫红色后再过量 10 mL，加数滴 XO 指示剂（1 g/L），用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至由红色变为纯黄色为终点 如试样所含杂质较高，按下法分离镉：经硫氰酸盐沉淀分离铜后，取滤液 50 mL，置于分液漏斗中，加 10 mL焦磷酸溶液（50 g/L）、10 mL 硫脲溶液（50 g/L）、10 g 硫氰酸铵、20 mL 正戊醇-乙醚混合液（1+4）。萃取 1 min 分离锌。分层后将水相移入另一漏斗中，滴加氨水至刚果红试纸呈紫红色，再加 10 g 硫氰酸铵，20 mL 磷酸三丁酯－丁酮混合液（1+1），振摇 1 min 静置分层，弃去水相，在有机相中先后加20 mL及 10 mL 氨水（1+1），反萃取两次，分层后水相合并于 250 mL 烧杯中，滴加盐酸至刚果红试纸变蓝后再过量 0.5 mL，加 5 mL 氰化钾溶液（100 g/L），以下同上进行滴定
Co	(1) 亚硝基 R 盐光度法 w(Co)：0.10%～3%	从电解除铜后的溶液中分取相当于 10 mg 试样置于 50 mL 两用瓶中，相继加入 5 mL 乙酸钠溶液（500 g/L），2 mL 亚硝基 R 盐溶液（7.5 g/L），煮沸 1～2 min，加 5 mL 硝酸（1+2），再煮沸 1～2 min，冷却，加水至刻度摇匀。以试剂空白为参比，于波长 530 nm 处测吸光度
	(2) 电位滴定法 w(Co)：0.5%～2.5%	称取 1.000～5.000 g 试样，用 20～50 mL 硝酸（1+1）溶解，煮沸驱除氮的氧化物，冷却至室温。加 100 mL柠檬酸铵溶液（250 g/L），用流水迅速冷却至 20℃以下。用电位滴定仪，用铁氰化钾溶液（4.4 g/L）滴定，按滴定度计算试样含钴量
Cr	(1) 氧化还原滴定法 w(Cr)＞0.1%	称取 1.000 0 g 试样置于 600 mL 烧杯中，用 10 mL 硝酸（1+1），3～5 滴氢氟酸温热溶样，加 15 mL 硫酸（1+1）及 6 mL 磷酸（1+1），蒸发至冒白烟，并保持微沸冒烟，直至样品完全溶解。冷却，加水 50 mL，温热溶解后加水至 160 mL。加数滴高锰酸钾溶液（5 g/L），4～5 滴硝酸银溶液（2 g/L）及过硫酸铵溶液（200 g/L），煮沸 5 min，此时应有高锰酸根的紫红色出现。加 5 mL 盐酸（1+3），煮沸至紫红色褪去后，继续煮沸 6～7 min。冷却。加 2 滴邻苯氨基苯甲酸指示剂（2 g/L），用 0.025 mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液由紫色变为亮绿色为终点 也可于上述氧化后溶液中加过量新标定过的硫酸亚铁铵标准溶液，用重铬酸钾标准溶液进行返滴定，计算试样的含铬量



续表 3.2-1

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Cr	(2) DPC 光度法 w(Cr): 0.01% ~ 1.0%	称取 0.100 0 g 试样置于瓷坩埚中，加 4 g 焦硫酸钾，融熔至试样完全熔化，冷却。加 5 mL 硝酸（1+7）、5 mL 水浸出熔块，定容为 50 mL。另取纯铜 0.1 g，按同样方法处理为试剂空白 分取 20.00 mL 溶液于 100 mL 两用瓶中，加 20 mL 混合酸（每升含 25 mL 硫酸，30 mL 磷酸，60 mL 硝酸和 0.1 g 硝酸银）及 10 mL 过硫酸铵溶液（200 g/L），数滴高锰酸钾溶液（10 g/L），煮沸，保持 4 ~ 5 min。冷却，加水至刻度摇匀。分取此溶液 10 mL 于 50 mL 容量瓶中，加水至约 45 mL，加 1 mL DPC 溶液（5 g/L），加水至刻度摇匀。以试剂空白为参比，在波长 540 nm 处测定吸光度
Cu	(1) 恒电流电解重量-BCO 光度法 w(Cu) > 99.00% ~ 99.98%	称取 5.000 0 g 试样于 300 mL 高型烧杯中，加 45 mL 混合酸（1 L 中含硫酸 200 mL、硝酸 140 mL），低温溶解至完全。继续加热 1.5 ~ 2 h 驱除氮的氧化物，取下冷却，以水洗涤杯壁及表面皿并稀至 150 mL。在电解仪上装好铂阳极及已知质量的网状铂阴极，然后将溶液放上，用两块半片表面皿盖好烧杯。接通电源，调节电流密度为 0.5 A/dm² 进行电解至溶液呈无色（约 17 h），用水洗涤表面皿杯壁及电极杆，降低电流密度至 0.3 A/dm² 继续电解至被水浸没的电极杆不再沉积出铜时为止。在不切断电流的情况下一边取下烧杯一边用水冲洗电极，洗液接受于原烧杯中。取下铂阴极，立即放入盛有无水乙醇的烧杯中，取出后用电吹风吹干或置于 110℃ 电热恒温干燥箱中干燥 3 ~ 5 min，取出并置于干燥器中冷至室温，以原天平称其质量 将电解液定容为 250 mL，分取试液 10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加 2 mL 柠檬酸溶液（500 g/L），加入 2 ~ 3 滴中性红溶液（1 g/L），用氨水（1+1）中和至红色褪去并过量 1.0 mL。加 8.0 mL BCO 溶液（1 g/L），用水稀释至刻度，混匀，静置 20 min。以试剂空白为参比，用 5 cm 吸收皿，在 600 nm 波长处测量吸光度。从工作曲线上查得其残留铜量，与电解所得铜量相加即为试样总铜量
	(2) 控制阴极电位电解法 w(Cu): 50.00% ~ 99.00%	称取 2.000 0 g 试样于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 2 mL 氢氟酸，30 mL 硝酸（1+1），水浴加热至试样溶解完全，加入 2.5 mL 过氧化氢，3 mL 硝酸铅溶液（10 g/L），5 mL 氯化铵溶液（0.02 g/L），用水稀释体积至 150 mL。将铂阳极、饱和甘汞电极及已知质量的网状铂阴极装在控制电位电解仪上，放上溶液进行电解。阴极电位控制在 −0.34 V（vs. SCE），电解至电流下降至 100 μA 以下时，取下电极，称电极的步骤及残留铜的测定同上
	(3) 碘量法 w(Cu): 50.00% ~ 98.00%	称取 0.200 0 g 试样于 500 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 盐酸，3 ~ 5 mL 过氧化氢，加热溶解后煮沸，分解过量的过氧化氢。冷却，滴加氨水至开始出现沉淀，加入氟化氢铵 3 g，加水至约 100 mL，摇匀。加入 25 mL 碘化钾溶液（100 g/L），摇匀，放置约 0.5 min，用硫代硫酸钠标准溶液（c = 0.02 mol/L）滴定至碘的棕色褪至淡黄色，加入 5 mL 淀粉溶液（10 g/L），继续滴定至蓝色将近消失，再加 10 mL 硫氰酸铵溶液（100 g/L），摇匀，继续滴定至蓝色恰好消失为终点，按滴定度计算结果
Fe	(1) 氯化亚锡还原-重铬酸钾滴定法 w(Fe) > 0.50% ~ 7.00%	称取 0.500 0 g 试样于 400 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸（1+1）溶解，加热除去氮的氧化物后加氨水使氢氧化铁沉淀完全，趁热过滤，以氨性的氯化铵溶液（10 g/L）洗涤沉淀，用 30 mL 热盐酸（1+1）将沉淀溶解并接受于原烧杯中，必要时按上法重复一次。蒸发该溶液至 15 ~ 20 mL，煮沸，趁热滴加氯化亚锡溶液（50 g/L）使黄色消失，再过量 2 滴，用冰水迅速冷却，加 10 mL 氯化汞饱和溶液，放置片刻，加水至约 150 mL，再加 10 mL 硫磷混酸（于 650 mL 水中边搅拌边加入 150 mL 硫酸和 200 mL 磷酸），3 滴二苯胺磺酸钠指示剂（2 g/L），用重铬酸钾标准溶液滴定溶液至呈稳定的蓝紫色为终点。按滴定度计算结果
	(2) 氢氧化铁分离-三氯化钛还原-重铬酸钾滴定法 w(Fe) > 0.50% ~ 7.00%	称取 0.500 0 g 试样于 400 mL 烧杯中，加入 5 mL 盐酸，10 mL 硝酸，盖上表面皿，加热溶解，加热除去氮的氧化物后，用水洗涤表面皿及烧杯内壁并用水稀释至 200 mL，加入 3 g 氯化铵，用氨水中和至铜离子全部转变成铜铵络离子。过量 3 mL，煮沸 1 ~ 2 min，使氢氧化铁沉淀完全，静置 5 min，趁热过滤，用热氨水（1+99）洗涤沉淀 2 ~ 3 次。弃去滤液，沉淀用 20 mL 含数滴过氧化氢的热盐酸（1+1）溶解并接受于原烧杯中。滤纸用热水洗涤 2 ~ 3 次，洗液并入主液中，盖上表面皿。加热煮沸，分解多余的过氧化氢，用水稀释至 150 mL，再按上述步骤重复一次。加 15 滴钨酸钠溶液（250 g/L），滴加三氯化钛溶液至出现稳定的蓝色，用重铬酸钾（c = 0.01 mol/L）标准溶液滴至蓝色消失，不记毫升数。立即加入 10 mL 硫磷混酸，以下同（1）
	(3) 乙酰丙酮萃取光度法 w(Fe): 0.015% ~ 0.50%	将 0.100 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，加入 15 mL 盐硝混酸（盐酸 + 硝酸 + 水 = 1 + 3 + 4），盖上表面皿，稍加热，待试样溶解后，加入 5 ~ 10 mL 水，煮沸除去氮的氧化物，冷却至室温。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取 10.00 mL 试液，置于 125 mL 分液漏斗中，加入 5 mL 酒石酸溶液（50 g/L），10 mL 乙酸钠溶液（200 g/L），混匀，加入 10 mL 硫代硫酸钠溶液（300 g/L），充分混匀，加入 10 mL 乙酰丙酮（1+9），混匀。加入 25.00 mL 三氯甲烷，振荡 1 min，静置 5 min。在分液漏斗颈部插入一滤纸卷，将部分有机相滤入 3 cm 吸收皿中，弃去开始滤出部分，以随同试样的空白溶液为参比，于波长 435 nm 处测定吸光度
	(4) 邻二氮杂菲光度法 w(Fe): 0.030% ~ 0.80%	称取 0.200 0 g 试样于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 盐酸，滴加 2 ~ 3 mL 过氧化氢溶解至完全后，煮沸除尽过氧化氢，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。移取 5.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，作显色和参比液 显色液：加 1 滴对硝基苯酚溶液，滴加氨水（1+1）至溶液恰呈黄色，立即加入盐酸（1+3）至黄色退去并过量 2 滴，加入 1 mL 抗坏血酸（5 g/L），1 mL EDTA 溶液（100 g/L）及 10 mL 缓冲溶液（pH = 5.7），加热至 70 ~ 80℃。加入 5 mL 邻二氮杂菲溶液（2 g/L），冷却至室温后，用水稀释至刻度摇匀 参比液：除不加邻二氮杂菲外，其余按显色液进行 将显色液移入 2 cm 吸收皿中，以参比液为参比，于 510 nm 处测其吸光度。计算时减去空白溶液的吸光度





续表 3.2-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Fe	(5) EDTA-过氧化氢光度法 w(Fe): 0.1%～5%	称取0.2000 g试样置于100 mL两用瓶中，加10 mL盐酸（1+1）、2～3 mL过氧化氢，温热溶解，煮沸除去多余的过氧化氢。加20 mL EDTA溶液（100 g/L），煮沸，趁热慢慢加入15 mL氨水，冷却。加2 mL过氧化氢，加水至刻度，摇匀。另按同样操作，溶液不加过氧化氢作参比，于520 nm处测定吸光度
Mg	二甲苯胺蓝Ⅱ光度法 w(Mg): 0.002%～0.10%	称取0.1000 g试样置于50 mL两用瓶中，加2 mL盐酸（1+1）及1 mL过氧化氢溶样，煮沸0.5 min，加20 mL水、20 mL DDTC溶液（100 g/L），加水至刻度摇匀，干滤。吸取20.00 mL溶液置于50 mL烧瓶中，蒸发至5 mL以下，用少量水移入25 mL容量瓶中，加2 mL三乙醇胺溶液（1+1）、2.5 mL缓冲溶液、10 mL二甲苯胺蓝Ⅱ溶液（0.07 g/L），加水至刻度，摇匀。将溶液倒入吸收皿中，于剩下的溶液中加1～2滴EDTA溶液（50 g/L）。以此为参比，于波长510 nm处测定吸光度 缓冲溶液的配制：500 mL氨水中加入10 g氯化铵，贮存于密闭的塑料瓶中
Mn	(1) 硝酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w(Mn) > 2.5%～15.0%	称取0.2000 g试样置于300 mL锥形瓶中，加入5 mL硝酸（1+1）溶解，加入10 mL磷酸，加热蒸发至微冒烟，取下冷却30～60 s，加1～2 g硝酸按，不断摇动并吹去黄烟，此时锰呈三价，冷却至温热，加水约30 mL，流水冷却，加10 mL硫酸（1+4），用硫酸亚铁铵标准溶液（0.025 mol/L）滴定至紫色减淡，加2滴苯代邻氨基苯甲酸指示剂（2 g/L），继续滴定至亮黄绿色为终点。根据滴定度计算试样的含锰量
	(2) 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w(Mn) > 0.5%～4.00%	称取0.2000～0.5000 g试样置于300 mL锥形瓶中，加入10 mL硝酸（1+1）溶解，煮沸除去氮的氧化物，加入100 mL磷酸（3+97）、10 mL过硫酸铵溶液（200 g/L）、5 mL硝酸银溶液（10 g/L），煮沸6～7 min，以流水冷至室温，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至溶液变成浅灰色，加入3滴苯代邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L），再缓慢地滴定至溶液由紫色转变成亮绿色为终点。根据滴定度计算试样的含锰量
	(3) 高碘酸钾氧化光度法 w(Mn): 0.03%～2.5%	称取0.300～1.000 g试样置于300 mL锥形瓶中，加入50 mL溶解剂［将300 mL硼酸溶液（40 g/L）、30 mL氢氟酸、500 mL硝酸和150 mL水混匀］加热溶解，加20 mL水，煮沸5 min，除去氮的氧化物。锰含量为0.50%～1.00%时试液稀释至100 mL，分取30.00 mL于300 mL锥形瓶中，补加溶解剂35 mL，水5 mL；锰含量为1.00%～2.50%时试液稀释至100 mL，分取20 mL于300 mL锥形瓶中，补加溶解剂40 mL，水10 mL；锰含量为0.030%～0.50%时，加入5 mL高碘酸钾溶液于煮沸的溶液中，继续煮沸5 min，将锥形瓶浸在沸水中浴20 min，冷却。移入100 mL容量瓶中稀释至刻度，以预先在吸收皿中加入1滴亚硝酸钠溶液（20 g/L）倒入显色液得到的底色液为参比，于波长530 nm处测其吸光度
Ni	(1) 过硫酸铵氧化-丁二酮肟光度法 w(Ni): 0.10%～0.50%	对含镍高的试样，可分取电解铜后的溶液20 mL，置于50 mL容量瓶中，加5 mL酒石酸钾钠溶液（100 g/L），滴加氢氧化钠溶液（200 g/L）至刚果红试纸恰呈红色，随即加硫酸（1+1）至恰呈蓝色并过量2滴。加3 mL过硫酸铵溶液（100 g/L）、5 mL碱性丁二酮肟溶液（5 g/L），放置3～5 min后加水至刻度摇匀。以试剂为空白作参比，于波长470 nm处测定吸光度 对于含镍量低的样品，分取相当于0.5～1 g试样溶液在柠檬酸铵存在下，于pH=9氨性介质中，用氯仿萃取镍的丁二酮肟络合物使与铜分离，后用盐酸（0.1 mol/L）将镍返萃取入水相，显色可在25 mL容量瓶中进行
	(2) 碘氧化-氨性丁二酮肟光度法 w(Ni): >0.5%	称取0.1000 g试样，加盐酸及过氧化氢各1 mL溶样，定容为100 mL。分取试液10 mL两份，分别置于100 mL容量瓶中 显色液：5 mL柠檬酸铵溶液（500 g/L）及10 mL碘溶液（0.05 mol/L）加水60 mL，加20 mL丁二酮肟氨性溶液（1 g/L），1～2 min后加入5 mL EDTA溶液（0.05 mol/L），加水至刻度 底液空白：操作与显色液相同，但用20 mL氨水（1+1）代替丁二酮肟溶液 以底液空白为参比，在波长530 nm处测吸光度
	(3) 丁二酮肟沉淀分离-EDTA滴定法 w(Ni): 0.40%～45%	称取0.1000～0.2000 g置于400 mL烧杯中，加2 mL盐酸，1～2 mL过氧化氢溶样，加水100 mL，滴加氨水（1+1）至开始有沉淀析出，再加盐酸（1+1）至沉淀恰溶解。先后加10 mL酒石酸溶液（200 g/L）、10 mL盐酸羟胺溶液（100 g/L），加水至约200 mL，加热至40～50℃，加20 mL硫代硫酸钠溶液（200 g/L），数分钟后加25 mL丁二酮肟溶液（10 g/L）、25 mL乙酸铵200 g/L，充分搅拌，冷却至室温过滤，水洗涤。以热盐酸（1+2）溶解沉淀于原烧杯中，稀释至100 mL，加热煮沸，稍冷，准确加入EDTA标准溶液（0.05 mol/L）络合全部的镍并适当过量。用氨水调节酸度至刚果红试纸呈紫色，以锌标准溶液（0.02 mol/L）回调至溶液呈红紫色为终点。按理论值计算试样的含镍量
	(4) 丁二酮肟重量法 w(Ni): 0.40%～45%	按上法沉淀后，将沉淀抽滤入已准确称重的4号玻璃坩埚中，用冷水充分洗涤沉淀及烧杯。将坩埚置于烘箱中于150℃烘干至恒重。由坩埚前后质量之差乘以0.2032即得试样的含镍量，再换算成质量分数
O	脉冲加热-红外吸收法 w(O): 0.00030%～0.11%	将试样制成直径为3～5 mm、长度为40 mm的圆棒或其他小块样品，用专用钢锉和手锯加工成所需试样量。将试样置于混合酸中腐蚀10 min，取出后迅速用蒸馏水洗净，再用无水乙醇洗涤，于冷风吹干后立即称0.300～1.000 g试样，将样品装入加样器内，用专用金属刷清扫炉膛，装入新坩埚，按仪器操作规程进行操作。由计算机自动给出氧的含量



续表 3.2-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
P	(1) 乙酸丁酯萃取钼蓝光度法 w (P): 0.005% ~ 0.03%	称取 0.500 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 20 mL 混酸（硝酸 + 盐酸 + 水 = 3 + 1 + 6），温热溶解，加水约 10 mL，微沸 2 ~ 3 min，驱除氧化氮并使磷、砷氧化，冷却，定容于 50 mL 容量瓶中，摇匀 分取 2.00 ~ 5.00 mL 溶液于分液漏斗中，补加硝酸（1 + 10）至 10 mL，加 5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），用 10 mL 乙酸乙酯萃取 20 ~ 60 s，有机相用 10 mL 盐酸（3 + 17）洗涤后，加 2 mL 氯化亚锡溶液（10 g/L）还原，再加 1 mL 无水乙醇，混匀，以乙酸乙酯为参比，用 1 cm 吸收皿，于波长 630 nm 处测其吸光度
	(2) 钒钼黄光度法 w (P): 0.010% ~ 0.50%)	称取 0.500 0 ~ 2.000 g 试样于 150 mL 烧杯中，加入 20 ~ 30 mL 混合酸（盐酸 + 硝酸 + 水 = 12 + 32 + 56），盖上表面皿，加热使其完全溶解，加入 3 滴过氧化氢，煮沸 1 min，取下冷至室温，用水定容至 50 mL 移取试液两份分别作为显色液和空白液，同时加入 5.0 mL 钒酸铵溶液（2.5 g/L），显色液中加入 10 mL 钼酸铵溶液（100 g/L）后加水至刻度，混匀，放置 15 min。空白液加水至刻度。以空白液为参比，用 2 cm 吸收皿，于波长 430 nm 处测其吸光度
Pb	(1) 恒电流电解法 w (Pb): 0.50% ~ 5.00%	称取 0.500 0 g ~ 5.000 0 g 试样于 250 mL 烧杯中，加 25 ~ 60 mL 硝酸（1 + 1），加热溶解。若试样含锡，过滤除去偏锡酸；若试样含硅，可加氢氟酸数滴助溶。驱除氮的氧化物后，加水至约 150 mL。用已称重的铂网电极为阳极，在电解仪上以 1.0 A/dm² 的电流密度电解 1 h 后，用水冲洗杯盖及内壁，加少量脲，继续电解 15 min，如新浸入的电极不再有氧化铅积镀，表明电解已完全，取下电极，用水洗净，于 110℃ 烘干，在干燥器中冷却后称重，以氧化铅形式换算试样中的铅量
	(2) 硫酸铅沉淀分离-EDTA 滴定法 w (Pb) > 0.50%	称取 2.000 0 g 试样于 250 mL 烧杯中，以盐酸和过氧化氢溶解，加 10 mL 硫酸（1 + 1）冒烟。冷却，加 100 mL “铅酸”溶液（于 500 mL 水中加入 50 mL 硫酸，另取 0.5 g 硝酸铅溶于 200 mL 水中，将两溶液合并稀释至 1 000 mL。放置 24 h，过滤后用其澄清滤液），陈化过夜。以慢速滤纸过滤，用铅酸溶液洗涤沉淀及烧杯。将沉淀及滤纸移入原烧杯中，加 20 mL 乙酸铵溶液（300 g/L），加热使硫酸铅沉淀溶解并冷至室温，加约 80 mL 水，0.5 g 抗坏血酸、10 mL 邻二氮杂菲溶液（2 g/L）及 10 mL 硫脲溶液（50 g/L）、数滴 XO 指示剂（5 g/L），用 EDTA 标准溶液（c = 0.02 mol/L）滴至亮黄色为终点
	(3) 铬酸铅沉淀-亚铁滴定法 w (Pb) > 0.50%	称取 1.000 0 g 试样于 300 mL 锥形瓶中，加 16 mL 硝酸（1 + 3），温热溶解。趁热加入 4 mL 硝酸锶溶液（100 g/L）及 25 mL 乙酸铵溶液（150 g/L），准确加入 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液 [c ($1/6K_2Cr_2O_7$) = 0.050 0 mol/L]，煮沸 1 min，冷却，加 50 mL 水及 20 mL 硫磷混酸（1 L 中含硫酸及磷酸各 150 mL）、2 滴邻苯氨基苯甲酸指示剂溶液（2 g/L），随即用硫酸亚铁铵标准溶液（c = 0.02 mol/L）滴定至溶液由紫红色变为亮绿色为终点
S	(1) 燃烧-容量法 w (S): 0.001 0% ~ 0.020%	称取 1.000 g 试样平铺于瓷舟，加入适量助熔剂，用镍铬合金钩将盛有试样的瓷舟迅速推入管式炉（1 200℃ 高温炉）中瓷管的高温区，立即用橡胶塞塞紧瓷管口，迅速以 1 L/min 流量通入氧气约 0.5 min，打开出气口活塞，使二氧化硫气体被吸收液吸收。当吸收液的浅蓝色被还原褪色时，立即用碘酸钾标准溶液 [c ($1/6KIO_3$) = 0.001 mol/L] 进行滴定，直至溶液呈浅蓝色并保持不褪色为终点。读取滴定所消耗碘酸钾标准溶液的毫升数，用相近含硫量标准样品求滴定度，计算硫含量
	(2) 高频加热红外线吸收法 w (S): 0.001 0% ~ 0.030%	称取 0.400 ~ 1.100 g 试样置于坩埚内，试样上面覆盖 1.0 g 钨锡助熔剂，再按仪器说明书规定程序操作。由计算机自动给出硫的含量
Sb	(1) 氢氧化铁共沉淀分离-孔雀绿光度法 w (Sb) > 0.000 2%	称取 1.000 g 试样，溶于 10 mL 硝酸（1 + 1）及 5 mL 盐酸中，加氢氧化铁溶液共沉淀分离铜等并富集锑，沉淀用 10 mL 热盐酸溶解，溶液接受于 25 mL 容量瓶中，并用盐酸（1 + 1）稀释至刻度。分取 5 mL 试液，置于 50 mL 烧杯中，微热，滴加氯化亚锡溶液（100 g/L）至三价铁的黄色褪去并过量 1 ~ 2 滴，迅速冷却，加1 mL亚硝酸钠溶液（140 g/L），放置 1 ~ 2 min，加 1 mL 脲溶液（8 g 溶于 15 mL 水中），迅速用 18 mL 磷酸（1 + 5）分次洗涤烧杯，洗液并入分液漏斗中，随即加 0.5 mL 孔雀绿溶液（2 g/L）及 20 mL 苯，振摇 1 min，有机相以试剂空白为参比，于波长 610 nm 处测其吸光度
	(2) 结晶紫光度法 w (Sb): 0.001% ~ 0.07%	称取 0.500 0 g 试样，溶于 5 mL 混合酸（硝酸 + 盐酸 = 1 + 1）中，加 5 mL 硫酸，温热至冒白烟，蒸发近干，稍冷，加 10 mL 盐酸（7 + 3）溶解盐类。将溶液移入分液漏斗中 [含锑 > 0.005% 时可分取部分试液，并用盐酸（7 + 3）稀释至 15 mL]，加 0.8 mL 氯化亚锡溶液（100 g/L），放置 2 min，加 2 mL 亚硝酸钠溶液（100 g/L）放置 2 min，加 0.5 mL 脲饱和溶液，振摇 30 s，加 60 mL 水、0.5 mL 结晶紫溶液（2 g/L）及 25 mL 甲苯，振摇 1 min，有机相经无水硫酸钠脱水后以甲苯为参比，于波长 610 nm 处测其吸光度
	(3) 碘化钾光度法 w (Sb): 1% ~ 8%	称取 0.100 0 g 试样置于 100 mL 两用瓶中，加 10 mL 混合酸（100 mL 中含 20 g 酒石酸、50 mL 硝酸），加热溶解后加胺磺酸少许，加水至刻度。分取 10 mL 试液，置于 50 mL 容量瓶中，依次加 5 mL 硫脲（100 g/L）、5 mL 硫酸、25 mL 碘化钾溶液（112 g/L，每 100 mL 中含抗坏血酸 2 g），加水至刻度，以试剂空白为参比，于波长 420 nm 处测其吸光度

续表 3.2-1

测定元素	分析方法及测定范围	方　法　提　要
Si	(1) MIBK 萃取-钼蓝光度法 w (Si)：0.001 0%～0.025%	称取 1.000 0～2.000 0 g 试样于 100 mL 聚乙烯瓶中，加入 3.0～6.5 mL 混合酸（于 60 mL 水中加入 30 mL 盐酸和 10 mL 硝酸），拧紧瓶盖，于水浴中加热溶解，取下，在不高于 60℃时加入 10 滴氢氟酸，约 1 g 尿素，混匀，加入 30 mL 硼酸溶液（50 g/L），移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即移入原瓶中 移取 10.00 mL 溶液置于 100 mL 聚乙烯烧杯中，加入 20 mL 水，3 mL 钼酸铵溶液（100 g/L），在 20～35℃放置 30 min，加入 7 mL 柠檬酸溶液（500 g/L），放置 3 min。移取溶液于 125 mL 分液漏斗中，用 10 mL 硝酸分次洗涤烧杯，洗液并入主液中，加入 10.00 mL MIBK，振荡 1 min，静置分层，弃去水相。有机相加入 1.00 mL 无水乙醇，混匀 将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中，以 MIBK 为参比，于波长 740 nm 处测量吸光度
	(2) 钼蓝光度法 w (Si) ＞ 0.025%～0.40%	称取 0.100 0～0.400 0 g 试样，置于 200 mL 聚乙烯烧杯中，加入 5 滴氢氟酸，12 mL 硝酸，于温水浴中使其溶解（如含铬试样，滴加高锰酸钾至溶液呈红色，并过量 20 滴，置于沸水水浴中加热 10～15 min，滴加亚硝酸钠溶液使褐色沉淀溶解）。加入 10 mL 脲溶液（100 g/L），摇动使氮的氧化物分解，加入 30 mL 硼酸溶液（50 g/L），移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，立即移入原烧杯中。移取 10.00 mL 溶液置于 200 mL 聚乙烯烧杯中，加入 25 mL 水，5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），摇匀，于 20～35℃放置 15 min，加入 20 mL 硫酸（2＋7），立即边摇动边加入 20 mL 硫脲溶液（100 g/L），移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，放置 5 min。将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长 810 nm 处测量吸光度
	(3) 钼黄光度法 w (Si)：0.10%～0.50%	称取 0.100 0 g 试样，置于 200 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加 5 mL 硝酸（1＋2），在 60℃水浴加热溶解。加 5 mL 氟化钠溶液（5 g/L）、3 mL 脲溶液（100 g/L）、10 mL 硫酸铝钾溶液（100 g/L）。移入 100 mL 容量瓶中，加水至约 60 mL，加 10 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），放置 10 min，加 20 mL 硫酸（4 mol/L），用水稀释至刻度。以试剂空白为参比，于波长 420 nm 处测定吸光度
	(4) 重量法 w (Si)：＞0.40%	称取 1.000 0～3.000 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，各加入 15～25 mL 水和混合酸（硝酸＋盐酸＝1＋2），于室温下使试样完全溶解。用中速定量滤纸及少量纸浆过滤，滤液收集于 300 mL 烧杯中，以热盐酸洗净烧杯并洗涤至沉淀无铜离子的颜色，再洗涤 5 次，保留滤纸，将盛滤液的烧杯边沿挂上玻璃钩，盖上表面皿，于低温处蒸发至干，冷却。加入 10 mL 盐酸蒸发至干，重复 1 次，加入 10 mL 盐酸，放置 3～5 min，以水洗涤表面皿和杯壁，加入 70～80 mL 热水，搅拌使盐类溶解。立即用之前保留的滤纸及纸浆过滤，用擦棒将黏附在杯壁上的沉淀仔细擦下，以热盐酸（5＋95）洗净烧杯，并洗涤至沉淀无铜离子颜色，洗涤 5 次，再以热水洗涤 3 次，保留沉淀。将滤液及洗液移入原烧杯中，将两次所得的沉淀连同滤纸及纸浆置于铂坩埚中，灰化，置于 500～600℃的高温炉中，继续升温至 1 000～1 050℃，灼烧 30 min，取出稍冷，置于干燥器中，冷至室温后称重，并重复灼烧至恒重。沿铂坩埚内壁加几滴水，3 滴硫酸，2～4 mL 氢氟酸，小心地加热至硫酸烟冒尽。将铂坩埚置于 1 000～1 050℃的高温炉中灼烧 25 min，取出稍冷，置于干燥器中，冷至室温后称重，并重复灼烧至恒量，所得二氧化硅的质量乘以 0.467 4 即得硅量
Sn	(1) 次磷酸钠还原-碘酸钾滴定法 w (Sn)：0.50%～10.00%	称取 0.500 0～1.000 0 g 试样置于 400 mL 锥形瓶中，加 10 mL 盐酸（1＋1）及 3～5 mL 过氧化氢，温热溶解，煮沸除过氧化氢，加入 35 mL 盐酸，10 mL 氯化高汞溶液（2.5 g/L），用约 10 mL 水冲洗瓶壁，再加 10 mL次磷酸钠溶液（500 g/L），装上盖氏漏斗，并在其中注入碳酸氢钠饱和溶液，加热煮沸并保持微沸 5 min，取下迅速冷至 10℃以下。取下盖氏漏斗，迅速加入 10 mL 硫氰酸铵溶液（250 g/L）、5 mL 碘化钾溶液（100 g/L）及 10 mL 淀粉溶液（10 g/L），随即用碘酸钾标准溶液（0.05 mol/L）滴定至在白色乳浊液中初现的蓝色保持 10s 不褪为终点。用滴定度计算试样的含锡量
	(2) 苯基荧光酮 (PF) -CTMAB 光度法 w (Sn) ＞0.001%～0.5%	称取 0.200 0～0.300 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，加入 5 mL 硫酸（1＋1），3 mL 硝酸（1＋1），盖上表面皿，加热使其溶解，除去氮的氧化物，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此时若有硫酸铅沉淀，则过滤于 200 mL 烧杯中。移取 5.00 mL 溶液于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硫酸（5 mol/L），3 滴高锰酸钾溶液（10 g/L），5 mL 抗坏血酸溶液（25 g/L），5 mL 柠檬酸溶液（100 g/L），5 mL 草酸溶液（0.7 g/L），5 mL CTMAB 溶液（10 g/L），4 mL PF 溶液（0.3 g/L），用水稀释至刻度，混匀。将部分显色液移入 1 cm 吸收皿中，以试样空白为参比，于 510 nm 处测其吸光度
	(3) PV-CTMAB 光度法 w (Sn)：0.50%～1.50%	称取 0.200 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 1 mL 盐酸，1 mL 过氧化氢，试样溶解后煮沸约 0.5 min，冷却，用 50 mL 酒石酸溶液（200 g/L）将溶液移入 100 mL 容量瓶中。加入 40 mL 硝酸（1＋1）加水稀释至刻度，混匀。移取 5 mL 试液置于 200 mL 烧杯中，加 1 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L）加水 2 mL，加热至近沸。加入 10 mL PV-CTMAB 混合溶液（0.2 g/L，1＋1），在冷水中迅速冷却至室温，然后移入 100 mL 容量瓶中以水稀释至刻度，混匀。将部分显色液移入 1 cm 吸收皿中，以试剂空白为参比，于 660 nm 处测其吸光度



续表 3.2-1

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Ti	(1) 过氧化氢光度法 w(Ti) > 0.050% ~ 0.30%	称取 0.400 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸，盖上表面皿，加热使其溶解完全，煮沸除去氮的氧化物。用少许水洗涤表面皿和杯壁，加入 10 mL 硫酸，低温蒸发至冒硫酸烟，取下冷却，用水洗涤表面皿和杯壁，摇动烧杯至大部分盐类溶解，加热煮沸使溶液澄清，取下冷却。将溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水洗涤烧杯及表面皿，洗液合并于容量瓶中，加入 2 mL 过氧化氢，用水稀释至刻度，混匀，放置 10 min 将部分溶液移入 3 cm 吸收皿中，以参比溶液为参比，于波长 410 nm 处测定吸光度
	(2) 变色酸光度法 w（Ti）: 0.050% ~ 0.50%	称取 0.200 0 g 试样置于 100 mL 锥形瓶中，加 15 mL 硝酸（1+3），加热溶解，加 5 mL 硫脲溶液（100 g/L），冷却定容为 200 mL。分取 10 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，加水至 30 mL，加 2 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），1 滴溴酚蓝指示剂（5 g/L），用氨水（1+4）调节至恰呈蓝色，立即用盐酸（1+1）调至呈黄色并过量 1 滴，加 6 mL 乙酸（1+1），2 mL 变色酸（30 g/L），加水至刻度。将显色液移入吸收皿中，于剩余溶液中加 2~3 滴氟化铵溶液（300 g/L），使钛的颜色褪去，以此为参比，于波长 500 nm 处测定吸光度
Zn	(1) MIBK 萃取分离-EDTA 滴定法 w（Zn）: 2.00% ~ 6.00%	称取 0.200 0 g 试样置于 125 mL 锥形烧杯中，加入 10 mL 盐酸（1+1），1~2 mL 过氧化氢，微热溶解试样，煮沸溶液使过氧化氢分解，冷却至室温。将溶液移入 125 mL 分液漏斗中，加 10 mL 氟化铵溶液（200 g/L）[如溶液出现混浊，补加 4 mL 盐酸（1+1）]，50 mL 硫脲溶液（80 g/L），加水至 70 mL 左右，混匀。加入 10 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L），20 mL MIBK，振摇 2 min，静置分层，弃去水相。于有机相中加入 15 mL 洗液 [取 10 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L）加 2 mL 盐酸，加水至 100 mL]，5 mL 氟化铵溶液（200 g/L），振摇 1 min，静置分层，弃去水相。将有机相移入 250 mL 烧杯中，用 50 mL 水冲洗分液漏斗，洗液并入烧杯中，加 20 mL 缓冲溶液（pH=5.5），剧烈搅拌 1 min，加入 5 mL 氟化铵溶液（200 g/L），5 mL 硫脲溶液（80 g/L）和 3~5 滴 XO 指示剂（1 g/L），用 EDTA 标准溶液（0.02 mol/L）滴至亮黄色为终点
	(2) 硫酸铅钡混晶沉淀掩蔽-EDTA 滴定法 w（Zn）: 0.50% ~ 40%	称取 0.100 0 g 试样置于 300 mL 锥形瓶中，加 1 mL 盐酸及 1 mL 过氧化氢溶解，加3 mL氯化钡溶液（10 g/L）、20 mL 硫酸钾溶液（50 g/L）、20 mL 氟化钾溶液（200 g/L）、30 mL 硫脲溶液（100 g/L）、20 mL 六次甲基四铵溶液（300 g/L）、数滴 XO 指示剂（1 g/L），随即用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴至亮黄色为终点
Zr	(1) XO 光度法 w（Zr）> 0.10% ~ 0.70%	称取 0.200 0 ~ 0.300 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸，盖上表面皿，分次滴加 5~10 mL 过氧化氢，室温溶解完全后移至电炉上缓缓加热，蒸发至约 5 mL，用水吹洗表面皿及杯壁使溶液体积约 25 mL，加入 3 mL 盐酸，煮沸 2~3 min，冷至室温，移至 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度。移取 2.00 或 5.00 mL 试液两份于 50 mL 容量瓶中，于其中一份加入 5 mL EDTA 溶液（10 g/L）（为参比液），均加入 5 mL 高氯酸（5.0 mol/L），混匀。加入 2.5 mLXO 溶液（1 g/L），混匀，以水稀释至刻度，放置 30 min，用 1 cm 吸收皿，于波长 540 nm 处测量吸光度
	(2) 偶氮胂Ⅲ光度法 w（Zr）: 0.01% ~ 1.0%	试样及试剂空白的制备同本表中铬的方法（2）。分取 2.00 mL 试液置于 50 mL 容量瓶中，加 25 mL 硝酸、5 mL 硫脲溶液（50 g/L），流水冷却。加水至约 40 mL，加 5.0 mL 偶氮胂Ⅲ溶液（1 g/L），加水至刻度摇匀。以试剂空白为参比，于波长 660 nm 处测定吸光度

注：本章表中所用的简称或缩写的全名如下：CAS—铬天青 S；OP—聚乙二醇辛基苯基醚；XO—二甲酚橙；Triton X-100—异辛基苯氧基聚乙氧基乙醇；DPC—二苯基碳酰二肼；MIBK—4-甲基-戊酮-2；EDTA—乙二铵四乙酸；BCO—双环己酮草酰二腙；CTMAB—溴化十六烷基三甲基铵；PV—邻苯二酚紫；DDTC—二乙基二硫代氨基甲酸（铜试剂）；DAM—二安替比林甲烷。

1.2 铜及铜合金光谱分析方法

铜及铜合金中存在的杂质元素影响合金材料的性能，常见杂质元素的分析方法有原子吸收（AAS）、原子发射（AES）、X 射线荧光光谱法等。常用的激发光源有空心阴极灯、电弧放电、火化放电、电感耦合等离子体等。X 射线荧光光谱分析能同时分析主成分、合金组分和痕量组分。

1.2.1 原子吸收光谱法

称取 1.000 0 g 试样置于 200 mL 烧瓶中，加入 20 mL 混合酸（盐酸 + 硝酸 + 水 = 1+1+2），加热至溶解完全，煮沸，冷却后移入100 mL容量瓶中。测银、锡时改用硝酸溶样。

分析含硅高的试样时，将试样置于聚四氟乙烯烧杯中，加入 20 mL 混合酸（同上），加 10 滴氢氟酸，在低温下加热溶解完全后，加 1 mL 硼酸溶液（50 g/L），冷却，移入 100 mL容量瓶中。

将随同试样的空白溶液及试液于空气－乙炔焰，以所测元素的空心阴极灯为光源，于原子吸收各分析线波长处，与标准溶液系列（基体的干扰在配制标准系列时，加入相应的基体量予以消除）同时，以水调零测定吸光度，从工作曲线上查出试液中待测元素的含量（试样吸光度减去空白吸光度）。

AAS 测定铜及铜合金中杂质元素的工作条件见表 3.2-2。

表 3.2-2　铜及铜合金的 AAS 法

测定元素	测定范围/%	分析线/nm	谱带宽度/nm	测定元素	测定范围/%	分析线/nm	谱带宽度/nm
Ag	0.050 0 ~ 0.15	328.1	0.5	Mg	0.015 ~ 1.00	285.2	0.5
Al	0.030 ~ 0.80	309.3，396.1	0.5	Mn	0.030 ~ 0.80	279.5，403.1	0.5
Be	0.10 ~ 2.00	234.9	0.5	Ni	0.001 0 ~ 1.50	232.0，341.5	0.1
Bi	0.000 50 ~ 0.004 0	223.1	0.5	Pb	0.001 50 ~ 5.00	283.3，217.0	0.5
Cd	0.50 ~ 1.50	228.8	0.5	Si	0.030 ~ 0.80	251.6	0.5
Co	0.020 ~ 1.00	240.7	01	Sn	0.50 ~ 4.00	286.3，224.6	0.5
Cr	0.050 ~ 1.30	357.9	0.5			284.0，235.5	
Fe	0.030 ~ 0.80	248.3，372.0	0.2	Zn	0.002 0 ~ 2.00	213.9	0.5

测定铅［w（Pb）<0.04%］及锑、铋时需预先富集；测定镍、镁、铬时需加干扰抑制剂；测定铝、铍、硅、铬、锡用氧化亚氮-乙炔焰。

1.2.2 原子发射光谱法

（1）粉末压块法

测定元素：金属铜中 As、Sb、Pb、Sn、Fe、Ni、Bi、Zn 的测定。

方法提要：称取 3.0 g 试样钻屑置于 200 mL 烧杯中，用硝酸（1+1）和水洗净表面，弃去洗液，分次加入 30 mL 硝酸（1+1），温热使样品溶解完全，蒸发至约 15 mL，将溶液移入 50 mL 瓷坩埚中，加热蒸干，移入已升温至 500℃的高温炉中灼烧 30 min，使铜盐完全转化成氧化铜。取出冷却，将氧化铜移入玛瑙研钵中，研细，混匀，取此粉末 1.0 g，以 600～1 000 N/cm² 压力在模具中压块，按工作条件测定。分析线对及测定范围见下表 3.2-3。

表 3.2-3 分析线对及测定范围

分析线/nm	内标线/nm	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	内标线/nm	测定范围（质量分数）/%
As 234.98	Cu 231.96	0.000 1～0.01	Bi 306.77	Cu 308.81	0.000 1～0.01
As 278.02	Cu 249.49	0.000 1～0.01	Bi 289.80	Cu 285.87	0.000 1～0.01
Sb 259.81	Cu 285.87	0.000 1～0.01	Zn 334.50	Cu 335.45	0.000 1～0.01
Pb 283.31	Cu 262.74	0.000 1～0.01	Fe 302.06	Cu 308.81	0.000 1～0.01
Pb 287.33	Cu 285.87	0.000 1～0.01	Ni 305.08	Cu 308.81	0.000 1～0.01
Sn 284.00	Cu 285.87	0.000 1～0.01			

（2）金属棒（块）法

采用金属块状法：用交流电弧激发，以三标准试样法进行测定。

测定元素：铜合金中 Al、Si、Mn、Pb、Sb、Sn、Fe、Zn、Ni、Bi 的测定。

方法提要：将试样与标样均铸成直径为 8 mm 的棒，其放电尖端加工成具有直径 1.5～2.0 mm 的平面，顶角为 90°的圆锥体。用交流电弧激发，以三标准试样法进行测定。分析线对、工作曲线及测定范围见表 3.2-4。

表 3.2-4 分析线对、工作曲线及测定范围

分析线/nm	内标线/nm	工作曲线	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	内标线/nm	工作曲线	测定范围（质量分数）/%
Si 288.16	背景 长波侧	lgR-lgc	0.000 9～0.06	Sb 259.81	Cu 262.74	ΔP-lgc	0.000 6～0.015
Si 251.92	Cu 262.74	ΔP-lgc	0.025～1.7	Sb 259.81	背景 短波侧	lgR-lgc	0.000 6～0.015
Pb 287.33	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.008～0.02	Sb 231.15	背景 长波侧	lgR-lgc	0.002～0.015
Pb 283.33	背景 长波侧	lgR-lgc	0.003～0.15	Sn 242.95	Cu 263.00	ΔP-lgc	0.03～0.2
Pb 266.32	Cu 262.74	ΔP-lgc	0.008～0.20	Sn 285.06	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.03～0.3
Pb 266.32	背景 长波侧	lgR-lgc	0.008～0.20	Sn 303.28	背景 短波侧	lgR-lgc	0.04～0.5
Pb 283.33	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.003～0.15	Al 308.22	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.03～0.35
Fe 296.53	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.005～0.6	Al 308.22	Cu 308.81	ΔP-lgc	0.03～0.35
Fe 296.53	背景 短波侧	lgR-lgc	0.005～0.6	Al 309.27	Cu 308.81	ΔP-lgc	0.005～0.06
Fe 283.24	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.25～0.8	Zn 307.21	背景	lgR-lgc	0.02～1.6
Fe 294.79	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.005～0.6	Zn 334.50	Cu 335.45	ΔP-lgc	0.01～0.5
Fe 296.69	背景 短波侧	lgR-lgc	0.005～0.6	Zn 330.26	Cu 308.81	ΔP-lgc	0.08～0.5
Mn 259.58	Cu 262.74	ΔP-lgc	0.10～1.0	Ni 310.55	背景 长波侧	lgR-lgc	0.02～1.0
Mn 293.31	Cu 285.87	ΔP-lgc	0.05～0.7	Ni 305.43	背景 长波侧	lgR-lgc	0.015～0.2
Bi 306.77	背景 长波侧	lgR-lgc	0.000 6～0.009	Ni 299.26	背景 长波侧	lgR-lgc	0.2～1.0

（3）电感耦合等离子体发射光谱法

1）硒、碲的测定　称取 0.100 0～5.000 0 g 试样于 400 mL烧杯中，加入 50 mL 硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热至完全溶解，稍冷，加入 10 mL 高氯酸，加热至冒白烟 2～3 min，用水洗表面皿及杯壁，取下冷却。加入 120 mL 盐酸（1+1），低温加热使盐类溶解，加入 1.5 mL 砷溶液（4 mg/mL）、10 g 次亚磷酸钠，搅拌至溶解，加热至溶液呈棕色，于水浴上加热至还原析出单体砷、硒、碲（约需 1～1.5 h），冷至室温。用脱脂棉过滤，以次亚磷酸钠－盐酸（每升洗液中含 10 g 次亚磷酸钠和 50 mL 盐酸）洗烧杯 3 次，沉淀 3～5 次，再用水洗烧杯 3 次，沉淀 3～5 次。将脱脂棉及沉淀移入原烧杯中，从漏斗上缓缓滴加 10 mL 硝酸，3 mL 高氯酸，在电热板上加热消化脱脂棉并溶解氧化砷、硒碲至冒高氯酸白烟 1～2 min 至溶液澄清，取下冷却，用水洗表面皿及杯壁，移入 25～200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

2）铁、镍、锌、镉（w≤0.001%）的测定　称取 5.000 0 g试样于 250 mL 高型烧杯中，加入 40 mL 硝酸（1+1），盖上表面皿，加热至试样完全溶解，煮沸除尽氮的氧化物，用水洗涤表面皿及杯壁。加入 3 mL 硝酸铅溶液（10 g/L），1.0 mL 硝酸锰溶液（1+10），1 滴盐酸（1+120），用水稀释至约 130 mL。用两块半圆表面皿盖上并搅拌，调节电流密度为 4 A/dm² 进行电解至溶液褪色，在不切断电流的情况下，提起电极并用水冲洗。将溶液于低温电炉上加热，蒸发至体积 25 mL 以下，冷却，移入 25～50 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液也可用于磷、锑、砷、锡、碲的测定。

3）磷、铋、锑、砷、锡、锰、硫（w≤0.001%）、铅

($w \leqslant 0.002\%$)的测定　称取5.000 0 g试样于400 mL烧杯中，加入50 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热至试样完全溶解，煮沸除尽氮的氧化。加入10 mL铁溶液（8 g/L)，用水稀释至约200 mL，在搅拌下缓缓加入氨水至深蓝色，过量20 mL，加入10 g碳酸铵，将溶液加热至微沸5 min，放置1 h。沉淀用滤纸过滤，用热洗涤液洗涤烧杯及滤纸至滤纸基本无蓝色。弃去滤液，用水将沉淀洗入原烧杯中，滤纸上的残留沉淀用10 mL热盐酸（1+1）溶解，以热水洗涤至滤纸无色，洗液并入原烧杯中，低温加热蒸至25 mL以下，冷却，移入25~50 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。此溶液也可用于碲的测定。

4）待测元素含量大于0.001%至表3.2-5测定上限［w(Ni)=0.001%~14%，w(Pb)=0.002%~7%］时的测定　称取0.100 0~1.000 0 g试样置于150 mL烧杯中，加入10 mL混合酸（盐酸+硝酸+水=1+3+4），盖上表面皿，加热至试样完全溶解，煮沸除去氮的氧化物，用水洗涤表面皿及杯壁，冷却，移入100~200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

w(Ni)>14%时，移入100 mL容量瓶中，加2.00 mL内标镧溶液（1 g/L)，以水稀释至刻度。

w(Ag)>0.05%时，补加10 mL盐酸，移入100~200 mL容量瓶中，以水稀释至刻度。

w(Ti、Zr、Si)>0.1%时，溶样加2滴氢氟酸，溶解完全后，加5 mL饱和硼酸，移入100~200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。溶解硅时用聚四氟乙烯烧杯，且温度不得超过60℃，混匀后立即转到原聚四氟乙烯烧杯中。

w(Cr)>0.1%时，称取0.100 0 g试样置于150 mL烧杯中，加入5 mL硝酸（1+1），3 mL高氯酸，加热至高氯酸冒烟1~2 min使溶液清亮，取下冷却，用水洗涤表面皿及杯壁，移入100~200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表3.2-5　分析线及测定范围

元素	分析线/nm	测定范围（质量分数）/%	元素	分析线/nm	测定范围（质量分数）/%
Ag	328.0	0.001~1	Ni	231.6	0.000 1~35
Al	396.1	0.001~14	P	185.9	0.000 1~1
As	189.0	0.000 1~0.2	Pb	220.3	0.000 1~7
B	249.7	0.000 5~1	S	182.0	0.000 3~0.1
Be	313.1	0.01~3	Sb	206.8	0.000 1~0.1
Bi	190.2	0.000 05~3	Se	196.0	0.000 1~0.002
Cd	226.5	0.000 05~3	Si	251.6	0.001~5
Co	228.6	0.01~3	Sn	189.9	0.000 1~10
Cr	283.5	0.01~2	Te	214.2	0.000 1~1
Fe	259.9	0.000 1~7	Ti	334.9	0.01~1
Mg	285.2	0.01~1	Zn	206.2	0.000 05~7
Mn	257.6	0.000 05~14	Zr	339.1	0.01~1

注：镍、锰质量分数大于3%时，波长分别选用341.1 nm和279.4 nm，内标镧波长为408.6 nm。

（4）光电直读光谱分析法

1）试样尺寸　带状试样厚度不小于0.5 mm，有效面积不小于30×30 mm²；棒状试样直径不小于6 mm、长度适于试样台；块状试样厚度不小于5 mm，有效面积不小于30×30 mm²。

2）制样　分析用的试样应具有代表性。试样分析面用车床或铣床加工成光洁平面，并使之不被氧化、不粘油污。

3）开机预热不低于2 h，先用试样测定几次以稳定仪器，之后，按仪器操作手册选择合适标样及分析程序，依据试验或说明书推荐选择合适的激发条件和分析线对（常用内标线、分析线及测定范围见表3.2-6)。

4）将试样的分析面置于火化台上，盖好电极孔，使之密闭，按下样品夹，将试样固定好，启动测定程序，激发试样，重复测定三次，结果重现性良好，取其平均值同时储存，分析结果以质量分数表示，按规定修约。

表3.2-6　内标线、分析线及测定范围

元素	分析线/nm	测定范围（质量分数）/%	元素	分析线/nm	测定范围（质量分数）/%
背景	171.090，231.450，310.500，319.600	内标线	Ni	341.54 380.71	0.000 2~1.00 1.00~35.00
Cu	296.117，327.394	内标线	P	178.28	0.000 1~0.50
Ag	338.289	0.000 5~0.50	Pb	405.782	0.000 1~5.00
Al	305.993 396.153	0.000 1~1.00 1.00~15.00	Sb	287.792 206.833	0.000 1~0.50
As	189.042	0.000 1~0.20	S	180.731	0.000 2~0.10
Bi	306.772	0.000 1~0.10	Se	196.092	0.000 1~0.10
Cd	228.802	0.000 1~0.10	Si	288.160	0.000 2~6.00
Co	345.351	0.000 2~1.00	Te	185.720	0.000 1~0.10
Cr	357.869	0.000 2~1.50	Zn	334.502	0.000 2~40.00
Fe	371.994	0.000 2~8.00	Zr	343.823	0.000 5~1.00
Mg	285.213	0.000 5~0.50	Mn	403.449	0.000 2~10.00



2　铝及铝合金分析方法

铝是一种轻金属，具有良好的导电传热性及延展性，其导电性仅次于银和铜，被大量应用于电器设备和高压电缆中。同时铝也是极为重要的反光材料。在冶金工业中，铝大量用作炼钢过程中的脱氧剂，在冶炼高熔点金属（铬、钒、锰、钼等）时作还原剂。

铝中加入硅、铜、镁、锰等，形成种类繁多的铝合金。铝合金具有密度小、导热性好、易于成形、价格低廉等优点，已广泛应用于航空航天、交通运输、轻工建材等部门，是有色金属中应用范围最广、用量最大的合金，仅次于钢铁，成为第二大金属材料。随着电力工业的发展和冶炼技术的突破，其性价比大为提高，目前汽车工业等交通运输业已成为铝合金材料的最大用户。

2.1　铝及铝合金化学分析方法

铝合金分铸造铝合金和变形铝合金两大类。根据化学组成的不同，铸造铝合金可分为铝硅系、铝铜系、铝镁系及铝锌系等；变形铝合金根据其性能和用途的不同通常分为防锈铝、硬铝、锻铝、超硬铝及特殊铝等。

铝和铝合金中经常检测的元素有硅、铁、铜、镁、锰、锌、镍及钛等。其化学分析方法主要有光度法、滴定法及重量法，见表 3.2-7。

表 3.2-7　铝及铝合金的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
B	(1) 离子选择电极法 $w(\mathrm{B})\geqslant 0.001\%$	称取 0.100 0～0.500 0 g 试样，置于 100 mL 聚乙烯烧杯中，加入 20 mL 水，3～5 mL 氢氟酸。在沸水浴中加热溶解，滴加过氧化氢至试样完全溶解，继续加热 2 min，取下冷却，加入 5 mL EDTA 溶液（100 g/L），摇匀。用氢氧化钠溶液（200 g/L）调节溶液至 pH5～6，冷至室温，移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。将试液全部倒入原聚乙烯烧杯中，置于电磁搅拌器上，插入氟硼酸根离子选择电极和双液接饱和甘汞电极，快速搅拌，测量平衡电位，从工作曲线上查得硼量
	(2) 1-羟基-4-对甲苯胺基蒽醌（HPTA）光度法 w（B）：0.005%～0.06%	称取 1.000 0 g 试样，置于 150 mLGG17 锥形瓶中，加 15 mL 饱和溴水和 10 mL 盐酸溶样，加热使溴逸去，稍冷，过滤于 50 mL 容量瓶中。将滤纸及残渣置于铂坩埚中，加 0.25 g 无水碳酸钠熔融，冷却，加 5 mL 水，滴加硫酸（1+1）至无气泡产生。将溶液并入主液中，加水至刻度。移取 2.00 mL 试液两份，分别置于干燥的 GG17 锥形瓶中，加 3 mL 水，20 mL 硫酸，摇匀，其中一份加 5 mL HPTA 溶液（0.15 g/L），另一份加 5 mL 硫酸（1+1）作为底液空白，放置 1 h 后，以底液空白作参比，于 600 nm 处测定吸光度
Be	依莱铬氰蓝 R 光度法 w（Be）：0.000 1%～0.40%	称取 0.250 0～1.000 0 g 试样，置于 300 mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 30 mL 盐酸（1+1），微热使试样溶解完全，冷却。过滤于 100～500 mL 容量瓶中，若有沉淀，将沉淀与滤纸置于铂坩埚中，灰化，灼烧，冷却后加入 2 mL 硫酸，5 mL 氢氟酸，滴加硝酸使溶液清亮，加热使硅挥发，冷却后滴加少量盐酸（1+1）溶解残渣，合并于上述容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取 3.00～10.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，并补加一定体积的铝溶液（20 mg/mL），加入 1.5 mL 酒石酸钠溶液（1 mol/L），充分混匀。加入 15.0 mL EDTA 溶液（100 g/L），立即加入 1 滴对硝基苯酚溶液（0.2 g/L）并在不断摇动下用氨水调整溶液由无色变成浅黄色，再加入2 mL氨水。加 5 mL 氨-硝酸铵缓冲溶液［称取 51.8 g 硝酸铵溶解于约 400 mL 水中，加入 65 mL 氨水，混匀。在 pH 计上用氨水或硝酸（1+1）调至 pH9.5，移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀］，混匀。加入 4 mL CTMAB 溶液（4 g/L），缓慢混匀，放置约 5 min，加入依莱铬氰蓝 R（2 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。以空白试液溶液作参比，于 560 nm 处测定吸光度
Bi	硫脲分光光度法 w（Bi）：0.01%～1.0%	称取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液（400 g/L），加热溶解后滴加过氧化氢数滴，蒸发至糊状，冷却。加水稀释至约 50 mL，加 35 mL 硝酸（1+1）酸化，加少许脲，冷却，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。另称取 0.500 0 g 纯铝，溶解同上，作为试剂空白 分取 20.00 mL 试液及试剂空白，分别置于 50 mL 容量瓶中，各加 5 mL 硝酸（1+1）及 20 mL 硫脲溶液（50 g/L），加水至刻度，摇匀 以试剂空白作参比，于 450 nm 处测定吸光度
Cr	(1) DPC 光度法 w（Cr）：0.050%～0.30%	称取 0.200 0 g 试样，置于 100 mL 烧杯中，加入 25 mL 混合酸（在 215 mL 水中加 60 mL 硫酸和 25 mL 磷酸），低温加热至试样完全溶解，冷却，用慢速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中，用水洗涤 3～5 次，用水稀释至刻度，摇匀 移取 5.00 mL 试液置于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 水，加热煮沸，加入 3～5 滴硝酸银溶液（1.5 g/L），4～6 滴过硫酸铵溶液（20 g/L），继续煮沸 3～5 min，使剩余的过硫酸铵完全分解，冷却。加入 0.2 g 脲，滴加亚硝酸钠溶液（10 g/L）至高锰酸钾溶解的紫红色完全消失为止。放置 1～2 min。将上述试液移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至约 35 mL，加入 5 mL DPC 溶液（1.5 g/L），放置 1～2 min，用水稀释至刻度，摇匀。以试剂空白作参比，于 540 nm 处测定吸光度



续表 3.2-7

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Cr	（2）萃取分离-DPC光度法 w（Cr）：0.000 1%～1.00%	称取 0.100 0～1.000 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，盖上表面皿，分次加入 50 mL 混合酸（1 L 中含 200 mL盐酸、200 mL 硝酸及 120 mL 硫酸），待试样溶解后加热至冒烟，再继续加热 10 min。冷却，用水溶解盐类，用慢速滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中，用水洗涤 3～5 次，用水稀释至刻度，摇匀 分取 10.00～20.00 mL 试液和相应的铝基体溶液（20 g/L）于 30 mL 刻度管中，加入 2 mL 硝酸铈溶液（21.90 g/L），混匀，用水洗管壁至约 30 mL，将刻度管浸于沸水浴中 25 min，然后用流水冷却，放在冰浴中。将溶液移入有刻度的 100 mL 分液漏斗中，加入 4.5 mL 冰浴冷却的盐酸（1+1），混匀，加入 25 mL 冷却的 MIBK，振荡 1 min，静置分层，弃去水相，往有机相中加入 25 mL 冷却的盐酸（1+24），振荡，弃去水相 根据试样中铬的含量，加 5～25 mL 水连续三次反萃取，每次振荡 30 s，放出的水相收集于 25 mL 或 100 mL容量瓶中。加一定量的硫酸（2+7）于容量瓶中，加入 0.5～2 mL 冷的 DPC 溶液（10 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。10 min 后，移取部分试液于吸收皿中，以试剂空白为参比溶液，于 540 nm 处测定吸光度
Cu	（1）BCO 光度法 w（Cu）：0.010%～5.0%	称取 0.100 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 1 g 氢氧化钠及 5 mL 水，加热溶解后滴加过氧化氢数滴使硅化物氧化，稍冷，加入 15 mL 硝酸（1+1），微沸至盐类溶解，加少许脲，冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 根据试样中铜的含量，移取 5.00～20.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L）、1 滴中性红指示剂乙醇溶液（0.5 g/L），滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）至溶液呈黄色，再过量 2 mL，加入 10 mL 硼酸钠缓冲溶液（称取 15.45 g 硼酸溶于水中并稀释至 500 mL，另称取 1 g 氢氧化钠，溶于水中并稀释至 100 mL，取 400 mL 硼酸溶液与 60 mL 氢氧化钠溶液混合），摇匀。其中一份加入 10 mL BCO 溶液（1 g/L），另一份不加，放置 5 min，用水稀释至刻度，摇匀 将部分溶液倒入 1～3 cm 吸收皿中，以不加 BCO 溶液的一份作参比，于 600 nm 波长处测定吸光度
	（2）新亚铜灵光度法 w（Cu）：0.000 5%～0.012%	称取 0.100 0～0.200 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 水和 2 g 氢氧化钠，反应完全后加入 20 mL 硝酸（1+1）酸化，冷却。在试液中加入 5 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L），5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），5 mL新亚铜灵乙醇溶液（1 g/L），滴加氨水（1+1）至刚果红试纸呈紫色（pH 约为 4），将试液移入分液漏斗中，加入 20 mL 三氯甲烷，萃取 1 min。将有机相的部分试液移入吸收皿中，以三氯甲烷作参比，于460 nm处测定吸光度
	（3）电解重量法 w（Cu）>0.5%	称取 1.000 0 g 试样，置于250 mL烧杯中，加入 20 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），温热溶解，然后加 25 mL 硝酸，将溶液煮沸 1～2 min，冷至室温，稀至约 150 mL，加脲少许，将溶液置于电解仪上，装上已称重的铂电极为阴极，用环状铂电极为阳极，调节电流密度在 0.5～1 A/dm² 间进行电解（约 100～130 min） 检查铜在阴极上是否沉淀完全，完全后不要中断电源，将装有电解液的烧杯移开，并立即更换盛有足量水的大烧杯，使电极全部浸入水中。几秒钟后，移开烧杯，切断电源，卸下电解仪上的电极，将阴极迅速浸入乙醇中洗涤，取出。用电吹风吹干或置于 110℃烘箱中烘干，放入干燥器中，冷却后称量至恒重
Fe	邻二氮杂菲光度法 w（Fe）：0.050%～3.00%	试样溶解同铜的测定方法（1） 移取 10.00 mL 试液两份于 50 mL 容量瓶中，显色液中加入 2 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（1 L 溶液中含 272 g 乙酸钠及 240 mL 乙酸）、10 mL 邻二氮杂菲溶液（2 g/L），投入一小块刚果红试纸，如呈蓝色，滴加氨水（1+3）至呈红色，用水稀释至刻度，摇匀。放置 5 min 底液空白操作同上，但不加邻二氮杂菲溶液（2 g/L） 将部分溶液倒入 1 cm 或 5 cm 吸收皿中，以底液空白为参比，于 510 nm 波长处测定吸光度
Ga	丁基罗丹明 B 光度法 w（Ga）：0.005%～0.050%	称取 0.200 0 g 试样，置于 150 mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 20 mL 盐酸（1+1），滴加 2～3 滴过氧化氢，微热使试样溶解完全，移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸（1+1）稀释至刻度，摇匀 移取 5.00～10.00 mL 试液于干燥的 125 mL 分液漏斗中，加入 0.5 mL 三氯化钛溶液（200 g/L），混匀，放置 3～4 min。加入 1 mL 丁基罗丹明 B 溶液（4 g/L），混匀，加入 10 mL 苯，振荡 1 min，静置分层，弃去水相，将有机相移入离心管中离心分离 将部分试液有机相倒入吸收皿中，以空白试验溶液的有机相作参比，于 565 nm 处测定吸光度



续表 3.2-7

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Mg	（1）铜试剂分离-EDTA 滴定法 w（Mg）：0.500% ~ 13.00%	称取 0.500 0 ~ 1.000 0 g 试样，置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 40 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），加热至试样完全溶解，加入 20 mL 三乙醇胺溶液（1 + 2），搅拌后加入 100 mL 水，加入 5 mL EDTA 溶液（10 g/L），煮沸 2 min，取下烧杯，加入 10 滴过氧化氢，加热至沸。放置片刻，趁热用慢速滤纸过滤，并用热的氢氧化钠溶液（20 g/L）洗涤数次，然后用 20 mL 热的盐酸-硝酸混合溶液［300 mL 盐酸（1 + 1）和 50 mL 硝酸（1 + 1）混匀］将沉淀溶解于原烧杯中，用热水洗涤至滤纸无黄色为止 将上述试液加热煮沸驱除氮的氧化物，取下，稍冷，投入一小片刚果红试纸，用氢氧化钠溶液(200 g/L)和盐酸（1 + 1）调节至刚果红试纸呈紫色，将溶液移入 250 mL 容量瓶中，加入 20 ~ 30 mL 铜试剂溶液（100 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置数分钟后，用慢速滤纸干滤出部分试液 移取 50.00 mL 干滤出的试液置于 250 mL 锥形瓶中，加热至约 50℃，加入 10 mL 氨性缓冲溶液（pH 约为 10），加入少许铬黑 T 指示剂，立即用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色即为终点，由滴定度计算镁的含量
	（2）偶氮氯膦 Ⅰ 光度法 w（Mg）：0.10% ~ 1.00%	称取 0.100 0 g 试样，置于 100 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 盐酸（1 + 1），待剧烈作用停止后加热至微沸，冷却，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。另称纯铝 0.100 0 g，按同样的方法溶解后稀释至 200 mL 作为试剂空白 将上述两溶液分别用干滤纸过滤至干燥的锥形瓶中，分取滤液各 5.00 mL，置于 50 mL 容量瓶中，各加 5 mL三乙醇胺溶液（3 + 7），5 mL 邻二氮杂菲（4 g/L），2 mL EGTA - Pb 溶液（0.005 mol/L），5 mL 硼砂缓冲溶液（pH 约为 10），摇匀，准确加入 5.00 mL 偶氮氯膦 Ⅰ 溶液（0.25 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 将溶液倒入吸收皿中，在剩余溶液中加 2 滴 EDTA 溶液（0.05 mol/L），用此溶液作参比溶液，于 580 nm 处测定吸光度
Mn	（1）高碘酸钾氧化光度法 w（Mn）：0.004% ~ 1.80%	取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 40 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），加热溶解后蒸发至糊状，稍冷，加入 30 mL 硫酸（1 + 1）和 10 mL 硝酸，使盐类溶解，如溶液中有棕色二氧化锰沉淀，应加数滴亚硫酸钠溶液（10 g/L）使沉淀溶解，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 根据试样中锰的含量移取 5.00 ~ 50.00 mL 试液于 250 mL 烧杯中，补加一定量的硝酸和硫酸，用水稀释至约 65 mL，加入 5 mL 磷酸，将溶液加热至沸，加入 10 mL 高碘酸钾溶液（50 g/L），继续煮沸至红色出现，再煮沸 5 min，冷却，移入 100 mL 容量瓶中（锰含量低时，可移入 50 mL 容量瓶），用水稀释至刻度，摇匀 移取部分显色溶液于吸收皿中，然后在剩余的显色溶液中加入 2 滴亚硝酸钠溶液（20 g/L）使高锰酸褪色，用此溶液为参比液，于 530 nm 处测定吸光度
	（2）过硫酸铵氧化光度法 w（Mn）：0.050% ~ 2.00%	称取 0.250 0 ~ 1.000 0 g 试样，置于 300 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液（400 g/L），加热溶解后滴加过氧化氢数滴，蒸发至糊状，冷却。加水稀释至约 50 mL，加 35 mL 硝酸（1 + 1）酸化，加少许脲，冷却，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取 25.00 mL 溶液置于 150 mL 锥形瓶中，加 5 mL 混合酸（1 L 溶液中含 25 mL 硫酸、30 mL 磷酸、60 mL 硝酸及 0.1 g 硝酸银）、10 mL 过硫酸铵溶液（150 g/L），煮沸 0.5 ~ 1 min，冷却，将溶液移入 50 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 将部分显色液倒入吸收皿中，然后在剩余的显色溶液中加入 2 滴亚硝酸钠溶液（20 g/L）使高锰酸褪色，用此溶液为参比液，于 530 nm 处测定吸光度
Ni	（1）丁二酮肟光度法 w（Ni）：0.02% ~ 2.00%	称取 0.100 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），加热至试样完全溶解，加 20 mL 硝酸（1 + 1）酸化，加热驱除氧化氮后冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 分取 10.00 mL 试液两份置于 50 mL 容量瓶中，一份作显色溶液，一份作底液空白。显色液中加 10 mL 过硫酸铵溶液（50 g/L）及 10 mL 丁二酮肟混合溶液［取 70 mL 氢氧化钠溶液（100 g/L）及 25 mL 酒石酸钾溶液（200 g/L）相混合，再加 0.5 g 丁二酮肟，加水至 100 mL］，放置 3 ~ 5 min 后加入 5 mL EDTA 溶液（50 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 底液空白中顺序加入 10 mL 过硫酸铵溶液（50 g/L），5 mL EDTA 溶液（50 g/L）及 10 mL 丁二酮肟混合溶液，用水稀释至刻度，摇匀 以底液空白为参比溶液，于 470 nm 处测定吸光度
	（2）丁二酮肟萃取光度法 w（Ni）：0.001 0% ~ 0.40%	称取 1.000 0 g 试样置于 400 mL 烧杯中，盖上表面皿，缓慢加入 25 mL 盐酸（1 + 1），加热至完全溶解，冷却，用水稀释至约 80 mL，用慢速滤纸过滤，用热水洗涤，将滤液及洗液收集于 400 mL 烧杯中。加入 0.5 mL氯化铁溶液（1 g/L）和 45 mL 氢氧化钠溶液（2 g/L），将试液加热至 70 ~ 90℃并保持 20 min，最后再煮沸 3 min。用多孔玻璃漏斗过滤，用热的氢氧化钠溶液（2 g/L）洗涤，用热的混合酸（8 mL 硝酸 + 1 mL 盐酸 + 11 mL 水）溶解漏斗上的沉淀，用热水洗涤，将滤液及洗液收集于原烧杯中，加热使盐类完全溶解，冷却，移入 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀



续表 3.2-7

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Ni	(2) 丁二酮肟萃取光度法 w(Ni): 0.001 0%~0.40%	移取20.00~100.00 mL试液于150 mL烧杯中，经浓缩或稀释使试液体积约为40 mL。加入10 mL酒石酸溶液（300 g/L）和5 mL盐酸羟胺溶液（100 g/L），在不断搅拌下加入氢氧化钠溶液（250 g/L）调至pH4.5~5.0，加入10 mL硫代硫酸钠溶液（500 g/L），在搅拌下用氢氧化钠溶液（250 g/L）调至pH6.5。将溶液移入250 mL分液漏斗中，用尽量少的水洗涤 加入5 mL丁二酮肟溶液（10 g/L），混匀。加入10 mL三氯甲烷，振荡2 min，静置分层，弃去水相，于有机相中加入20 mL氨水（1+27），振荡30s，静置分层，将有机相移入另一分液漏斗中，水相用1~2 mL三氯甲烷洗涤，合并有机相，于有机相中加入20 mL盐酸（1+23），振荡30 s，静置分层，水相移入另一分液漏斗中，用1~2 mL三氯甲烷洗涤，合并有机相，再重复处理有机相两次，弃去有机相，将水相移入100 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（1+5），以水稀释至约80 mL，加热至35~40℃，在不断摇动下滴加溴水至有橙黄色出现再过量2 mL，冷却。在摇动下缓慢加入氨水至颜色消失并过量1 mL，冷却。加入1 mL丁二酮肟溶液（10 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置30 min 以空白试液溶液为参比，于445 nm处测定吸光度
Sb	碘化钾光度法 w(Sb): 0.010%~0.50%	称取0.500 0 g试样置于250 mL烧杯中，加4 g氢氧化钠及6 mL水，滴数滴过氧化氢，加热至完全溶解。取下稍冷，加入30 mL硝酸-酒石酸混合溶液（1 L中含200 g酒石酸和500 mL硝酸），少许脲，冷却，移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。另称取0.5 000 g纯铝，按相同方法溶解后稀释至50 mL作为试剂空白溶液 移取10.00 mL试液及试剂空白溶液分别置于50 mL容量瓶中，加入5 mL抗坏血酸溶液（50 g/L），6 mL硫脲溶液（50 g/L），12 mL硫酸（1+3），摇匀，加入10 mL碘化钾-次磷酸钠溶液（称取100 g碘化钾及20 g次磷酸钠，加水100 mL，溶解后放置4 h后使用），用水稀释至刻度，摇匀 将部分溶液移入3 cm吸收皿中，以试剂空白作参比，于420 nm处测定吸光度
Si	(1) 重量法 w(Si): 0.30%~25.00%	称取0.350 0~1.000 0 g试样，置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10~20 mL氢氧化钠（300 g/L），加热溶解后滴加过氧化氢数滴，蒸发至糊状，冷却。加40 mL高氯酸（3+2）、5 mL硝酸，蒸发至开始冒高氯酸烟，保持冒烟15 min。冷却，加100 mL热水，加热溶解盐类。加无灰纸浆少许，用中速定量滤纸过滤，用热水充分洗涤。将滤液及洗涤液移入原聚四氟乙烯烧杯中，加热蒸发至有大量高氯酸烟冒出，保持冒烟15 min，冷却，加热水溶解，将试液的体积稀释约为100 mL，用另一张中速定量滤纸过滤，用热水充分洗涤 将两张滤纸连同沉淀置于已恒重的铂坩埚中，将滤纸灰化后于1 000~1 100℃灼烧至恒重。于铂坩埚中滴加3~5滴硫酸（1+1）、3~5 mL氢氟酸，使硅酸溶解，小心蒸发至干，再于1 000~1 100℃灼烧至恒重。两者之差即为试样中二氧化硅的质量
	(2) 钼蓝光度法 w(Si): 0.001%~0.40%	试样溶解同锰的测定方法中（2） 移取25.00 mL试液于100 mL容量瓶中，加入15 mL水，加入5 mL钼酸铵溶液（50 g/L），于20~30℃放置10 min。加入25 mL硫酸（1+3）、5 mL抗坏血酸溶液（20 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置10 min后，用1~5 cm吸收皿，以空白试液作参比，于810 nm波长处测定吸光度
Sn	(1) PF光度法 w(Sn): 0.005 0%~0.35%	称取0.250 0 g试样，置于100 mL烧杯中，加硫酸（4 mol/L）溶解，过滤于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取一定量的试液于50 mL容量瓶中，并适当补加硫酸（4 mol/L），加入2 mL酒石酸溶液（50 g/L）、2 mL抗坏血酸溶液（20 g/L）、2 mL动物胶溶液（2.5 g/L）、2.5 mL PF溶液（0.3 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。以空白试液为参比液，于510 nm处测定吸光度
	(2) 次磷酸还原-碘量法 w(Sn) ≥ 0.50%	称取0.500 0~1.000 0 g试样，置于500 mL锥形瓶中，加入5 g氢氧化钠及10 mL水，待作用完毕后加50 mL盐酸酸化，如有不溶物滴加过氧化氢助溶。溶解完毕后煮沸，分解过量的过氧化氢。加入10 mL氯化高汞溶液（5 g/L），10 mL次磷酸钠溶液（500 g/L），装上隔绝空气装置，并在其中注入碳酸氢钠饱和溶液，加热至沸并保持5 min，在隔绝空气装置中加满碳酸氢钠饱和溶液后，将锥形瓶取下先在冷水中冷却片刻，再置于冰水中冷却至10℃以下。取下隔绝装置，立即加入5 mL硫氰酸铵溶液（250 g/L），5 mL碘化钾溶液（100 g/L）及10 mL淀粉溶液（10 g/L），随即用碘酸钾标准溶液滴定至出现蓝色为终点。由滴定度计算锡的含量
Ti	(1) DAM光度法 w(Ti): 0.0010%~0.50%	称取1.000 0 g试样置于250 mL烧杯中，盖上表面皿，缓慢加入30 mL盐酸（1+1），滴加3 mL过氧化氢，微热使试样溶解完全，加水至盐类溶解，冷却。过滤于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 根据试样含钛量，移取两份3.00~50.00 mL试液于100 mL容量瓶中，加入25 mL硫酸（1+1），然后加2滴硫酸铜溶液（50 g/L）、2 mL抗坏血酸溶液（20 g/L），混匀，加入10 mL DAM溶液（50 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置30 min。其中一份不加DAM溶液，以此溶液作参比溶液 将部分试液倒入吸收皿中，以参比溶液作参比，于400 nm处测定吸光度
	(2) 变色酸光度法 w(Ti): 0.020%~0.20%	称取0.250 0 g试样置于250 mL烧杯中，加10 mL氢氧化钠溶液（200 g/L），待作用完毕后加15 mL混合酸（1.5L溶液中含300 mL硫酸和250 mL硝酸）酸化，加热使盐类完全溶解，冷却，移入50 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取5.00 mL试液于50 mL容量瓶中，加20 mL水、5 mL抗坏血酸溶液（10 g/L）、1滴溴酚蓝指示剂，用氨水（1+1）调节至蓝色，随即用盐酸（1+1）调节至恰呈黄色并过量1滴，加3 mL冰乙酸，2 mL变色酸溶液（30 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 将部分试液倒入吸收皿中，以试剂空白为参比溶液，于500 nm处测定吸光度





续表 3.2-7

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Ti	(3) 过氧化氢光度法 w(Ti):0.5%~7.0%	称取 0.500 0 g 试样，置于 300 mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 10 mL 氢氧化钠溶液（400 g/L），待剧烈反应停止后，加热至完全分解。冷却后，用少量水冲洗表面皿及杯壁，边搅拌边加入 50 mL 混合酸［500 mL 水中加入 160 mL 硫酸（1+1）和 340 mL 硝酸］，加热溶解盐类，煮沸驱除氮的氧化物，冷却至室温。移入 200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 根据试样含钛量，移取 5.00~10.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，加入 15 mL 混合酸（同上），其中一份加 5 mL 过氧化氢（1+9），另一份不加，此溶液为参比溶液，用水稀释至刻度，摇匀 将部分试液倒入 2 cm 吸收皿中，以参比溶液为参比，于 410 nm 处测定吸光度
V	苯甲酰苯胺萃取光度法 w（V）：0.000 5%~0.50%	称取 0.200 0~2.00 00 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加一定量的氢氧化钠溶液（200 g/L），滴数滴过氧化氢，加热至完全溶解。加入 30 mL 水，一定量的硫酸（1+1）酸化，冷却后加入 3 滴亚硫酸钠溶液（30 g/L），摇匀。将试液移入 200 mL 分液漏斗中，在摇动下滴加高锰酸钾溶液（1 g/L）至呈稳定的微红色，摇匀，放置 10 min，加少许尿素，滴加亚硝酸钠溶液（5 g/L）至微红色消失。于分液漏斗中加入 3 mL 磷酸，摇匀，加入 10 mL 苯甲酰苯胺溶液（2 g/L），振荡 3 min，静置分层。将有机相过滤于吸收皿中，以空白试验溶液为参比，于 440 nm 处测定吸光度
Zn	(1) 硫氰酸盐萃取-EDTA 滴定法 w（Zn）：0.50%~14.00%	称取 0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 20 mL 盐酸（1+1），待剧烈反应停止后，滴加过氧化氢，含硅高的试样需加数滴氢氟酸助溶，溶解完毕后煮沸 1 min 分解多余的过氧化氢，冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取试液 20.00 mL 置于有刻度的 125 mL 分液漏斗中，加 10 mL 氟化铵溶液（200 g/L）、25~50 mL 硫脲溶液（100 g/L），加水至约 70 mL，再加 10 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L），用 20 mL MIBK 萃取，有机相经洗液［取 10 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L），加 2 mL 盐酸，加水至 100 mL］洗涤 1~2 次后放入 250 mL 烧杯中，加 20 mL pH5.5 缓冲溶液（称取 100 g 六亚甲基四胺溶于水中，加入 20 mL 盐酸，加水至 500 mL）、5 mL 氟化铵溶液（200 g/L）、5 mL 硫脲溶液（100 g/L）、数滴 XO 指示剂（2 g/L），用 EDTA 标准溶液滴定至亮黄色为终点，计算试样的锌含量
	(2) PAN 光度法 w（Zn）：0.10%~1.00%	试样溶解同镁的测定方法（2） 将上述两溶液分别用干滤纸过滤至干燥的锥形瓶中，分取滤液各 10.00 mL，置于 50 mL 容量瓶中，各加 1 mL 柠檬酸钠溶液（50 g/L），5 mL 磺基水杨酸溶液（200 g/L）及 1 mL 六偏磷酸钠溶液（50 g/L），摇匀。用氨水及盐酸（1+1）调节酸度至恰呈酸性，加入 5 mL 缓冲溶液（称取 40 g 氯化铵溶于水中，加 9 mL 氨水，加水至 500 mL）、2 mL TritonX-100 溶液（1+4）、1 mL β-氨荒丙酸铵溶液（40 g/L），摇匀，加入 2 mL PAN 溶液（1 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 将试液倒入吸收皿中，以试剂空白为参比溶液，于 550 nm 处测定吸光度
Zr	(1) XO 光度法 w（Zr）：0.040%~0.50%	称取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，试样溶解方法同钛的测定方法（1） 移取 5.00 mL 滤液于 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 高氯酸（6.5 mol/L），混匀。加入 5 mL XO 溶液（1 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置 30 min。将部分溶液移入吸收皿中，以空白试验溶液为参比，于 535 nm 处测定吸光度
	(2) 偶氮胂Ⅲ光度法 w（Zr）：0.010%~0.80%	试样溶解同硅的测定方法（2） 分取适量试液，置于 50 mL 容量瓶中，加 25 mL 硝酸，5 mL 脲溶液（50 g/L），流水冷却，加 5 mL 偶氮胂Ⅲ溶液（1 g/L），加水至刻度。以试剂空白作参比，于 660 nm 处测定吸光度
稀土总量	(1) 三溴偶氮胂光度法 w（ΣCe）：0.001 0%~1.50%	称取 0.250 0~1.000 0 g 试样置于 300 mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 30 mL 盐酸（1+1），微热使试样溶解完全，冷却。过滤于 100~500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取 2.00~10.00 mL 试液于 25 mL 容量瓶中，并补加一定体积的铝溶液（20 mg/mL），加入 2 mL 盐酸（1+1）、2 mL 草酸溶液（80 g/L）、2 mL 乙醇、3 滴过氧化氢（1+19），充分混匀。加入 2 mL 三溴偶氮胂溶液（0.5 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。以空白试验溶液作参比，于 634 nm 处测定吸光度
	(2) 草酸盐重量法 w（ΣRE）>1.50%	称取 1.000 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，盖上表面皿，加入 40 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），加热至完全溶解，补水至约 100 mL，煮沸 1 min。冷却，以慢速定量滤纸过滤。沉淀用热水洗涤至近中性。将沉淀及滤纸移入原烧杯中，加入 20 mL 盐酸（1+19）溶解沉淀，加 1 mL 过氧化氢，煮沸至无小气泡，加水至约 80 mL，煮沸后取下冷却，在不断搅拌下加 20 mL 草酸丙酮溶液（40 g/L），用氨水调至 pH 约为 1.8~2.2，在 80℃水浴中保温 1 h，自然冷却。以慢速定量滤纸过滤，以草酸溶液（10 g/L）洗涤，将滤纸及沉淀移入已恒重的瓷坩埚中，在电炉上灰化，于马弗炉中 900℃灼烧，取出冷却 1 h 后称重

2.2 铝及铝合金光谱分析方法

2.2.1 原子吸收光谱方法

铁、铜、镁、锰、锌、铬、镉、镍、铅、锑、铋、锂、钙及锶等元素的测定方法如下。

称取1.000 0g试样置于250 mL烧杯中，盖上表面皿，加入30~40 mL水，分次加入总量为30 mL的盐酸（1+1），待剧烈反应停止后，缓慢加热至试样完全溶解，滴加数滴过氧化氢，煮沸数分钟，分解过量的过氧化氢，冷却。如有不溶物，将溶液滤入100 mL容量瓶中，并将不溶物全部移至滤纸上，洗涤。将残渣连同滤纸置于铂坩埚中，灰化，在约550℃灼烧，冷却。加入2 mL硫酸（1+1），5 mL氢氟酸，并逐滴加入硝酸使溶液清亮，加热蒸发至干，在700℃灼烧数分钟，冷却。用尽量少的盐酸（1+1）溶解残渣，将此溶液合并于原滤液中，并加水至刻度，摇匀。

铝合金中测定钙时，称取0.100 0~0.200 0 g试样置于250 mL聚乙烯烧杯中，加入2.5 mL高纯氢氧化钠溶液（400 g/L），缓慢加热使其分解，稍冷，沿杯壁吹入少量水，微热使熔块溶解，冷却至室温。加入15 mL经蒸馏提纯的盐酸进行酸化，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

根据各被测元素的估计含量范围进行试液的分取，稀释至一定体积后以空气-乙炔火焰进行原子吸收测定。

配置试样溶液时均需随同试样操作做试剂空白。

使用空气-乙炔火焰，在各元素的测定溶液中按表3.2-8的工作条件测定各元素的吸光度，减去空白值后在相应的工作曲线上查得各元素的含量。

表3.2-8 各元素的测定条件

测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	谱带宽度/nm	测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	谱带宽度/nm
Fe	0.005~1.50	248.3	0.2	Ni	0.005~3.00	232.0	0.2
Cu	0.005~5.00	324.7	0.7	Pb	0.005~1.50	217.0 283.3	0.7
Mn	0.005~1.50	279.5	0.2	Sb	0.1~1.00	231.1	0.4
Zn	0.001~6.00	213.9	0.7	Bi	0.1~1.00	223.1	0.4
Cr	0.003~0.60	357.9	0.7	Li	0.002~3.00	670.8	0.7
Cd	0.01~1.00	228.8	0.7	Ca	0.01~0.30	422.7	0.2
Mg	0.005~5.00	285.2	0.7	Sr	0.02~12.0	460.7	0.7

注：1. 测定镁时加氯化锶；
2. 测定钙时使用氧化亚氮-乙炔火焰，以镧盐作释放剂，8-羟基喹啉作保护剂；
3. 测定锶时加氯化镧作释放剂。

2.2.2 光电直读光谱方法

本方法可测定的元素及范围见表3.2-9。

1）试样的制备　棒状试样加工成直径6~10 mm，长度不小于60 mm；块状试样加工成长38~42 mm，宽33~37 mm，高20~30 mm，或直径35~60 mm，高20~30 mm。试样分析面用车床或铣床加工成光洁的平面。

表3.2-9 测定元素及范围

元素	测定范围（质量分数）/%	元素	测定范围（质量分数）/%	元素	测定范围（质量分数）/%
Si	0.000 10~15.00	Ga	0.001 0~0.050	Cr	0.001 0~0.50
Fe	0.000 10~5.00	Ni	0.005 0~3.00	Sr	0.001 0~0.50
Cu	0.000 10~11.00	Pb	0.001 0~0.80	Ce	0.050~0.60
Mg	0.000 10~11.00	V	0.001 0~0.20	Sb	0.005 0~0.50
Mn	0.000 50~2.00	Sn	0.001 0~0.50	Ca	0.000 50~0.005 0
Zn	0.000 50~13.00	Be	0.000 50~0.20	P	0.000 50~0.005 0
Ti	0.000 50~0.50	Zr	0.001 0~0.50	Bi	0.005 0~0.80

2）方法提要　将加工好的试样用激发系统激发发光，经分光系统色散成光谱，对选用的内标线和分析线由光电转换系统及测量系统进行光电转换并测量，根据相应的标准物质制作的分析曲线计算出分析试样中各测定元素的含量。常用的内标线及分析线列于表3.2-10。

表3.2-10 常用的内标线及分析线

元素	波长/nm	测定范围（质量分数）/%	元素	波长/nm	测定范围（质量分数）/%
内标线（Al）	305.47×2 266.04×2 256.79×1	—	Fe	239.5×1 371.99×2 273.07×2 271.44×1 259.93×1	0.040~1.20 0.000 10~1.00 0.10~3.00 0.10~5.00 0.001 0~3.00
Si	288.16×2 251.61×3 390.55×1	0.000 10~1.00 0.000 50~5.00 0.020~15.00	Cu	324.75×2 510.55×1	0.000 10~0.50 0.020~11.00



续表 3.2-10

元素	波长/nm	测定范围（质量分数）/%	元素	波长/nm	测定范围（质量分数）/%
Mg	279.08×2 285.2×1 382.93×1	0.000 10~3.00 0.004 0~1.00 0.003 0~11.00	Pb	405.78×2 283.31×1	0.000 50~0.10 0.005 0~1.00
			V	311.07×2	0.000 50~0.50
Mn	403.45×2 293.3×2	0.000 30~3.00 0.002 0~2.00	Sn	317.51×2	0.000 50~20.00
			Be	313.04×2	0.000 02~0.50
Zn	213.8×1 334.5×2 330.26×2	0.002 0~7.00 0.000 50~0.50 0.000 80~13.00	Zr	339.20×2 343.82×2	0.000 05~0.50 0.005 0~0.50
Ti	337.28×2 374.16×1	0.000 50~1.00 0.10~10.00	Sr	460.73×1	0.000 10~0.50
			Ce	399.92×1 357.75×2	0.001 0~0.60 0.001 0~0.50
Cr	425.43×1 267.72×3	0.001 0~0.30 0.000 30~3.00	Sb	259.81×2	0.000 80~0.50
Ga	417.21×1 393.36×1	0.001 0~0.10 0.000 10~0.50	Ca	396.85×2	0.000 50~0.50
Ni	231.6×2 341.47×1	0.001 0~5.00 0.001 0~3.00	P	178.29×3	0.000 10~0.10
			Bi	306.77×1	0.001 0~1.00

2.2.3 电感耦合等离子体发射光谱方法

本方法包括硅、铁、铜、镁、锰、锌、铬、镍、钛等元素的测定。

1）试样的溶解与测定　称取0.100 0 g试样置于250 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入5 mL氢氧化钠溶液（200 g/L），滴加几滴过氧化氢，盖上银盖子，缓慢加热使其分解后，加热使溶液蒸发至近干，沿杯壁加3~5 mL过氧化氢，摇动，使硅氧化，直至样品溶解干净。稍稍冷却，用少量水冲洗银盖子和杯壁，加入10 mL硝酸进行酸化，继续加热至溶液澄清并微微沸腾，冷却至室温后移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

2）工作曲线的制作　可用纯铝溶液打底，再加入浓度成梯度的各元素的标准溶液，打底铝溶液系与试样操作相同。也可采用成分相近的且各元素浓度成一定梯度的有证标准物质制备工作曲线。

在测定溶液中按表3.2-11的工作条件测定各元素的发射光谱强度值，在相应的工作曲线上查得各元素的含量。

表3.2-11　测定范围及分析线

元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm
Si	0.010~13.00	251.611	Zn	0.005~6.00	213.856
Fe	0.005~2.50	238.204	Cr	0.005~0.80	267.716
Cu	0.005~5.00	324.754	Ti	0.005~0.50	337.280
Mg	0.005~5.00	285.213	Ni	0.005~3.00	231.604
Mn	0.005~2.00	257.610			

3　镁及镁合金分析方法

镁及镁合金作为一种新型的应用材料和密度最小的金属结构材料之一，近年来已应用于军用、民用领域的许多方面：在航空航天、航海、通信、医疗、广播电视等领域内，在汽车、摩托车、工具、家用电器、移动电话、计算机及电子设备等产品中都可看到镁合金的踪迹，在炼钢脱硫、铝合金生产、防腐工程中都离不开镁原料。

3.1　镁及镁合金化学分析方法

工业用纯镁主要有M1及M2，前者含镁应不小于99.9%；后者应不小于99.8%。镁合金分为铸造镁合金和压力加工用镁合金两类。常用的镁合金主要是镁、铝、锰、锌等金属的合金，主要杂质元素有铁、铜、镍、铍、硅等。近年来为改善镁合金的某些性能，提出了在镁合金加稀土、锆等元素。

镁及镁合金的化学分析方法见表3.2-12。

表3.2-12　镁及镁合金的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	（1）CAS光度法 w（Al）：0.10%~0.40%	称取0.100 0~1.000 0 g试样，置于250 mL烧杯中，加入20 mL盐酸（1+1），待剧烈反应停止后，加热至试样完全溶解，冷却。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取5.00 mL试液两份，分别置于50 mL容量瓶中，各加入1滴甲基橙指示剂溶液（1 g/L），用氨水（1+1）调至溶液呈黄色，再滴加盐酸（1+11）至溶液刚变红色，并准确过量2 mL，摇匀。其中一份作试液（不加酒石酸钠）；另一份作参比液，加1 mL酒石酸钠溶液（15 g/L）。以下均加入1 mL EDTA-Zn溶液（0.01 mol/L），在沸水浴中加热1 min，取下流水冷却至室温后，加1 mL抗坏血酸溶液（10 g/L），1 mL硫脲溶液（50 g/L），7.00 mL CAS溶液（0.25 g/L），10 mL六亚甲基四胺溶液（150 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 将部分溶液倒入0.5 cm吸收皿中，于560 nm处测定吸光度



续表 3.2-12

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	(2) EDTA 直接滴定法 w(Al) > 1.00%	称取 0.100 0 g 试样，置于 400 mL 烧杯中，加入 3 mL 盐酸（1+1）及 1 mL 过氧化氢溶解，加热煮沸，加入 6 mL 冰醋酸（1+1）。根据试样的成分规格估计加入过量的 EDTA 溶液（0.05 mol/L），使铝和其他共存元素如锌、铜、铁、镍等完全络合。加水稀释至约 100 mL，加热煮沸。以六亚甲基四胺溶液（300 g/L）调节酸度至 pH5.5 左右，冷却，以 XO 作指示剂，用锌标准溶液（0.02 mol/L）滴定过量的 EDTA（不计读数），加入 2 g 氟化钠，煮沸 1~2 min，冷却，再用锌标准溶液滴定至溶液恰由黄色变紫红色。按理论值计算铝含量 本方法适用于不含钍、锆或稀土且含锰量不高（<1%）的镁合金
	(3) 苯甲酸沉淀分离-EDTA 滴定法 w (Al) > 1.00%	称取 0.200 0~1.000 0 g 试样，置于 500 mL 烧杯中，加 20 mL 水，2~10 mL 盐酸，待反应缓慢时加入 1 mL 过氧化氢分解。加入 100 mL 水，滴加氨水（1+1）至刚果红试纸呈蓝紫色，加入 25 mL 乙酸钠-盐酸缓冲溶液（500 mL 溶液中含 250 g 乙酸钠，107 mL 盐酸），10 mL 盐酸羟胺溶液（75 g/L），补加水至约 180 mL，加热煮沸，加入 20 mL 苯甲酸铵溶液（100 g/L），在热板上保温 5 min。乘热用中速滤纸过滤，并以热洗液 [900 mL 热水中加 100 mL 苯甲酸铵溶液（100 g/L）和 2 mL 乙酸] 洗涤烧杯和沉淀。用玻璃棒将大部分沉淀移入原烧杯中，用热盐酸（1+2）和热水将滤纸上残留的沉淀完全溶解，溶液接受于原烧杯中。加热使烧杯中的沉淀溶解完全。根据试样的成分规格估计加入过量的 EDTA 溶液（0.05 mol/L），加水稀释至约 100 mL，加热煮沸。以下按（2）法进行调节酸度和滴定并计算试样中的铝含量
Be	依来铬氰蓝 R 光度法 w(Be): 0.000 2%~0.020%	称取 0.500 0~1.000 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 25 mL 盐酸（1+1），加 1 滴过氧化氢，加热至试样完全溶解，冷却，移入 250 mL 容量瓶（含铍 0.000 2%~0.001 0% 时移入 100 mL 容量瓶）中，用水稀释至刻度，摇匀 移取 5.00~10.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，加入 2 mL 酒石酸钠溶液（100 g/L），6~25 mL EDTA（100 g/L），1 滴对硝基酚指示剂溶液（2 g/L），用氨水（1+1）调至溶液呈浅黄色并过量 2 mL，加入 4 mL 氨水-硝酸铵缓冲溶液（pH 约为 9.6），4 mL CTMAB 溶液（3 g/L），摇匀，放置 5 min。在不断摇动下加 5 mL 依来铬氰蓝 R 溶液（2 g/L），摇匀，放置 5 min。用水稀释至刻度，摇匀，放置 10 min 将部分溶液倒入 1 cm 吸收皿中，以空白试验溶液作参比，于 558 nm 处测定吸光度
Cl	氯化银浊度法 w (Cl) = 0.001 0% ~ 0.050%	称取 0.250 0~2.500 0 g 试样，置于 300 mL 烧杯中，缓慢加入 35~50 mL 硫酸（1+3），待试样完全溶解后，过滤于 100 mL 容量瓶中，冷却至室温 加入 3 mL 硝酸，2 mL 丙酮，2 mL 硝酸银溶液（10 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。将溶液置于 70℃水浴中加热 8 min，取出，以流水冷却至室温，在暗处放置 10 min 将部分溶液移入 3 cm 吸收皿中，以空白试验溶液为参比，于 420 nm 处测定吸光度
Cu	(1) BCO 光度法 w (Cu): 0.05% ~ 1.00%	称取 0.100 0~0.500 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 25~40 mL 硝酸（1+3），加热至试样完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 根据试样中铜的含量移取 5.00~10.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 柠檬酸铵溶液（250 g/L）、1 滴中性红指示剂乙醇溶液（0.5 g/L），用氨水（1+1）调至溶液呈黄色，再过量两滴，加入 5 mL 氯化铵缓冲溶液（pH 约为 9，即 1 L 中含 54 g 氯化铵和 63 mL 氨水），摇匀。其中一份加入 10 mL BCO 溶液（1 g/L），另一份不加，放置 5 min，用水稀释至刻度，摇匀 将部分溶液倒入 1~3 cm 吸收皿中，以不加 BCO 溶液的一份作参比，于 600 nm 波长处测定吸光度，从工作曲线上查得相应的铜量
	(2) 新亚铜灵分光光度法 w (Cu) = 0.000 3% ~ 0.20%	称取 0.100 0~1.000 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中，缓慢加入 15~30 mL 盐酸（1+1），滴加过氧化氢，缓慢加热至试样完全溶解，煮沸除去过量的过氧化氢，蒸至约 5 mL，冷却 将上述试液置于 125 mL 分液漏斗中，用水稀释至约 30 mL。（铜质量分数大于 0.05% 时，将试液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取 10.00 mL 试液置于 125 mL 分液漏斗中） 于分液漏斗中加入 15 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L）、5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），用氨水（1+1）调节溶液酸度至 pH=5，加入 5~20 mL 新亚铜灵乙醇溶液（1 g/L），（每加一种试剂均需混匀）。加入 10 mL 三氯甲烷，振荡 2 min，静置分层后，将有机相用滤纸过滤于干燥的 10 mL 比色管中。 将部分试液移入吸收皿中，以空白试液作参比，于 460 nm 处测定吸光度
	(3) 新亚铜灵分光光度法 w (Cu) = 2.00% ~ 4.00%	称取 0.500 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中，缓慢加入 15 mL 盐酸（1+1），滴加过氧化氢，缓慢加热至试样完全溶解，煮沸除去过量的过氧化氢，冷却至室温，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取 10.00 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L），混匀，加入 5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），混匀，静置片刻，边摇边加入新亚铜灵乙醇溶液（1 g/L），用水稀释至刻度，摇匀 以下操作同方法（2）
Fe	邻二氮杂菲光度法 w (Fe): 0.001% ~ 1.0%	称取 0.100 0~1.000 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸（1+1），待剧烈反应后，加入 2 mL 硝酸（1+1），加热溶解后蒸发至糊状。加入 10 mL 水溶解盐类，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至约 50 mL，摇匀 加入 4 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L）、10 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH=4，即 1 L 中含 272 g 乙酸钠和 240 mL 冰乙酸）、20 mL 邻二氮杂菲溶液（3 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置 30 min 将部分溶液倒入 1 cm 吸收皿中，以空白试液作参比，于 510 nm 处测定吸光度



续表 3.2-12

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Mn	(1) 高碘酸钾光度法 w(Mn): 0.05%~2.70% (含锆、稀土)	称取0.2000~0.5000 g试样，置于250 mL烧杯中，慢慢加入10~15 mL硫酸(1+3)，待试样溶解完全后，加入40 mL硝酸(1+1)，5 mL氟硼酸溶液(1+99) [当锰的含量大于0.50%时，将上述试液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后分取10.00 mL于原烧杯中，加入15 mL硫酸(1+3)，40 mL硝酸(1+1)，5 mL氟硼酸溶液(1+99)]。将试液加热至沸，加入10 mL高碘酸钾溶液(50 g/L)，继续煮沸至红色出现，再煮沸5 min，冷却，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取部分显色溶液于吸收皿中，然后在剩余的显色溶液中加入2滴亚硝酸钠溶液(20 g/L)使高锰酸褪色，用此溶液为参比液，于525 nm处测定吸光度
Mn	(2) 高碘酸钾光度法 w(Mn): 0.01%~0.80% (不含锆、稀土)	称取0.5000~1.0000 g试样，置于250 mL烧杯中，慢慢加入10~25 mL硫酸(1+3)，待试样溶解完全后，加入5~25 mL硝酸(1+1)和2~3滴氢氟酸，煮沸数分钟，取下冷却[当锰的含量大于0.40%时，将上述试液移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀后分取20.00 mL于原烧杯中，加入15 mL硫酸(1+3)，50 mL硝酸(1+1)]。将试液用水稀释至约60 mL，加入10 mL磷酸(1+1)，煮沸1~2 min，加入10 mL高碘酸钾溶液(50 g/L)，继续煮沸至红色出现，再煮沸5 min，冷却，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 以下操作同方法(1)
Ni	丁二酮肟萃取光度法 w(Ni): 0.0002%~0.050%	称取1.0000 g试样置于250 mL烧杯中，盖上表面皿，缓慢加入20 mL盐酸(1+1)，待剧烈反应停止后，加入5 mL硝酸(1+1)加热至试样完全溶解，冷却，用水稀释至约40 mL (必要时可过滤)，加入15 mL柠檬酸溶液(300 g/L)和5 mL盐酸羟胺溶液(100 g/L)，2滴酚酞指示剂溶液(2 g/L)，用氨水(1+1)调至试液呈微红色(pH约为9)，加入20 mL乙酸铵缓冲溶液(pH约为9，即称取104 g乙酸铵，溶于800 mL水中，用氨水将溶液的酸度调节至pH≈9，用水稀释至1000 mL)，将溶液移入125 mL分液漏斗中(控制溶液的体积约为60 mL) 加入5 mL丁二酮肟乙醇溶液(10 g/L)，混匀。加入10 mL三氯甲烷，振荡1 min，静置分层，将有机相移入第二个分液漏斗中。在水相中再加入10 mL三氯甲烷，重复萃取一次，分层后将有机相合并 于合并有机相中加入15 mL氨水(1+50)，振荡1 min，静置分层，将有机相移入另一分液漏斗中，加入10 mL盐酸(1+20)，振荡1 min，静置分层，弃去有机相，将水相移入50 mL容量瓶中，加入5 mL酒石酸钾钠溶液(200 g/L)，5 mL氢氧化钠溶液(100 g/L)，5 mL过硫酸铵溶液(30 g/L)，加入5 mL丁二酮肟碱性溶液(10 g/L)，用水稀释至刻度，摇匀。放置10 min 以空白试液溶液为参比，于470 nm处测定吸光度
稀土总量	草酸盐重量法 w(ΣRE): 0.20%~10.00%	称取1.0000~3.0000 g试样置于400 mL烧杯中，盖上表面皿，加入10~30 mL盐酸(1+1)，微热使试样溶解完全，冷却。于试液中加200 mL水，加入10 g氯化铵(每1 g试样需加10 g氯化铵)，用氨水(1+1)中和至稀土氧化物完全沉淀并过量15 mL。加热至沸并保温10~15 min，使沉淀凝聚。用中速定量滤纸过滤。沉淀用热氨水(1+99)洗涤6~8次。用20 mL盐酸(1+1)溶解沉淀于原烧杯中，并加1 mL过氧化氢，再用热水洗涤滤纸7~8次。将滤液煮沸至无小气泡，加水至约150 mL，煮沸后取下冷却，加5 mL乙醇(95%)，在不断搅拌下加50 mL热的草酸饱和溶液，用氨水调至pH约为1.8~2.2，在80℃水浴中保温1 h，自然冷却。以慢速定量滤纸过滤，以草酸溶液(30 g/L)洗涤7~8次，将滤纸及沉淀移入已恒重的瓷坩埚中，在电炉上灰化，于马弗炉中950℃灼烧45~60 min，取出冷却1 h后称重
Si	钼蓝光度法 w(Si): 0.0020%~1.50%	称取0.1000~0.5000 g试样，置于300 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL溴饱和溶液，5 mL硫酸(1+9)，在常温下溶解。等试样完全溶解后，加入20 mL硼酸饱和溶液，加30 mL水，10 mL钼酸铵溶液(50 g/L)，摇匀。在25~40℃放置15 min。加入5 mL酒石酸溶液(200 g/L)，立即加入5 mL抗坏血酸溶液(50 g/L)，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。立即倒回原烧杯中，以空白试液作参比，于810 nm处测定吸光度
Zn	硫氰酸盐萃取-EDTA滴定法 w(Zn): 0.50%~6.00%	称取0.5000 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加20 mL盐酸(1+1)，待剧烈反应停止后，滴加过氧化氢，含硅高的试样需加数滴氢氟酸助溶，溶解完毕后煮沸1 min分解多余的过氧化氢，冷却，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取20.00 mL试液置于有刻度的125 mL分液漏斗中，加10 mL氯化铵溶液(200 g/L)、25~50 mL硫脲溶液(100 g/L)，加水至约70 mL，再加10 mL硫氰酸铵溶液(500 g/L)，用20 mL MIBK萃取，有机相经洗液[取10 mL硫氰酸铵溶液(500 g/L)，加2 mL盐酸，加水至100 mL]洗涤1~2次后放入250 mL烧杯中，加20 mL pH5.5缓冲溶液(取100 g六亚甲基四胺溶于水中，加入20 mL盐酸，加水至500 mL)、5 mL氟化铵溶液(200 g/L)、5 mL硫脲溶液(100 g/L)、数滴XO指示剂，用EDTA标准溶液(0.01 mol/L)滴定至亮黄色为终点。按理论量计算试样的锌含量
Zr	XO光度法 w(Zr): 0.100%~1.000%	称取0.2500~0.5000 g试样置于250 mL三角烧杯中，加10 mL盐酸(1+1)，加1滴氢氟酸，加热至试样完全溶解，加入20 mL高氯酸，加热蒸发至冒白烟，浓烟集聚在烧杯口部，继续冒烟3 min，冷却，加入50 mL水使盐类溶解，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀 移取5.00 mL滤液于100 mL容量瓶中，加入10 mL高氯酸(6.5 mol/L)，混匀。加入5 mL XO溶液(1 g/L)，用水稀释至刻度，摇匀。将部分溶液移入吸收皿中，以空白试验溶液为参比，于535 nm处测定吸光度

3.2 镁及镁合金光谱分析方法

3.2.1 镁及镁合金的原子吸收光谱方法

本方法包括镁及镁合金中铁、铜、锰、锌、镍、银等元素的测定。

方法提要：称取0.100 0～1.000 0 g试样，置于250 mL烧杯中，加入10 mL盐酸（1+1），待剧烈反应后，加入2 mL硝酸（1+1），加热至试样完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷却。移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

测定镁合金中银时，称取0.100 0 g试样置于250 mL烧杯中，加15 mL硝酸（1+1），待剧烈反应后，加热至试样完全溶解，煮沸驱除氮氧化物，冷却。移入100 mL容量瓶中，加入5 mL硝酸（1+1）后用水稀释至刻度，摇匀。

根据各被测元素的估计含量范围进行试液的分取，稀释至一定体积后进行原子吸收测定。

配制试样溶液时均需随同试样操作做试剂空白。

使用空气-乙炔火焰，在各元素的测定溶液中按表3.2-13的工作条件测定各元素的吸光度，减去空白值后在相应的工作曲线上查得各元素的含量。

表3.2-13 各元素的测定条件

测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	谱带宽度/nm	测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	谱带宽度/nm
Cu	0.050～1.00	324.7	0.7	Ni	0.010～0.30	230.2	0.2
Fe	0.010～0.20	248.3	0.2	Zn	0.050～2.00	213.9	0.7
Mn	0.10～2.50	279.5	0.2	Ag	0.50～1.50	328.0	0.7

3.2.2 电感耦合等离子体发射光谱方法

本方法包括镁及镁合金中铝、锌、锰、硅、铁、铜、镍、铍、锆等元素的测定。

方法提要：称取样品0.500 0 g置于150 mL烧杯中，少量多次加入8 mL王水，反应减缓后小火加热至溶清，移入50 mL容量瓶，稀释至刻度，摇匀。锌和铝含量大于1%的，移取5.00 mL溶液各一份于50 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

含硅0.005～0.100%时，称样0.500 0 g；含硅0.100%～2.00%时，称样0.200 0 g。置于200 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL饱和溴水，及18 mL硫酸（1+9）（加溴至饱和）溶液，少量多次加入。待剧烈反应过后，适当加热使试样完全溶解，驱除多余的溴。冷却至60～70℃，滴加10滴氢氟酸，放置3～5 min，加1 g硼酸，摇动溶液使硼酸溶解，冷却，移入50 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。倒入塑料杯中存放。工作曲线的制作可用高纯镁溶液打底，再加入浓度成梯度的各元素的标准溶液，打底镁溶液系与试样操作相同。也可采用成分相近的且各元素浓度成一定梯度的有证标准物质制备工作曲线。

在测定溶液中按表3.2-14的工作条件测定各元素的发射光谱强度值，在相应的工作曲线上查得各元素的含量。

表3.2-14 测定范围及分析线

测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm
Si	0.005～0.50	251.611	Zn	0.005～5.00	213.856
Fe	0.002～0.30	238.204	Be	0.000 1～0.05	313.017
Cu	0.002～1.00	324.754	Zr	0.000 1～1.00	343.823
Al	0.005～15.00	396.152	Ni	0.002～0.30	231.604
Mn	0.005～3.00	260.569			

4 锌及锌合金分析方法

锌在工业中用途较多是作防锈镀层；其材料通过在锌熔融液中浸镀或用电解法电镀来提高抗蚀性能。锌镀层厚，能抗变形、不会剥落。近年来热浸镀和电镀两种方法都朝厚镀层的趋向发展。黄铜材料大类中使用了所有级别的锌。锌还用来制造原电池的阳极板、印刷用的锌板。一般纯锌的纯度在99.00%～99.99%之间。纯锌常规检测的杂质有铁、铅、镉、铜和锡等。

锌基合金的重要用途是制造压铸件、轴承合金和压力加工制品，其类别大致可分为锌铝铜镁、锌铝铜和锌铝三类合金。有时为提高抗蚀性和克服时效变形，常加入少量镁、锰、镍、铬及钛等元素，但应控制杂质元素（如铅、锡、镉、砷、锑及铋等）的存在量。如铅、铁和镉的不同配比可控制干电池及照相凹版的锌材料的物理化学特性。超塑锌具有塑料般的真空成形、吹塑成形和挤压成形等工艺，已成功地应用于制造种种超塑锌合金零件。超塑锌合金是基于共析成分78%锌和22%铝（质量分数）为基础的并含有多种其他合金元素。

4.1 锌及锌合金化学分析方法

锌合金中常规检测的元素有锌、铝、铜、铅、镉、铁、锡、镁、砷、锑、镧和铈等。表3.2-15列出了化学分析锌及锌合金的方法。

表3.2-15 锌及锌合金的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Al	（1）CAS-OP-溴化十六烷基吡啶光度法 w（Al）：0.000 3%～0.010%	称取1.000 0 g试样，置于100 mL烧杯中．加入8 mL盐酸（优级纯），1～2滴过氧化氢，低温加热至溶解完全，煮沸去除残余过氧化氢，冷却，移溶液至50 mL［w（Al）=0.000 3%～0.002 0%］或250 mL［w（Al）＞0.002 0%～0.010%］，分别补足5.0或1.0 mL锌（20 mg/mL），稀释至刻线、摇匀。分取5.00 mL试液于50 mL容量瓶中，吹洗瓶壁至体积约10 mL。加入2滴麝香草酚蓝溶液（1 g/L），用乙酸钠溶液（300 g/L）调至溶液呈橙红色（pH约为2），依次加入0.5 mL盐酸（1+19）、2.0 mL硫脲溶液（100 g/L）、3.0 mL抗坏血酸溶液（100 g/L）、3.0 mL盐酸羟胺溶液（100 g/L）、4.5 mL CAS溶液（0.67 g/L），沿瓶壁加入5.0 mL OP溶液（2+998）、4.0 mL溴化十六烷基吡啶溶液（0.050 g/L）、7.0 mL乙酸－乙酸钠缓冲溶液（pH6.0～6.4）（每加一种试剂均需轻轻摇匀），用水稀释至刻度，混匀。将部分溶液移入3 cm吸收皿中，以试样空白溶液为参比，于波长620 nm处测量吸光度





续表 3.2-15

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	(2) CAS 光度法 w(Al): 0.010% ~ 0.500%	称取 1.000 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中．加入 20 mL 盐酸（优级纯），滴数滴过氧化氢，低温加热至溶解完全，冷却，依据含量，定容于 250 ~ 500 mL；分取 2.00 ~ 5.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中，加水约 10 mL。加 2 滴麝香草酚蓝溶液（1 g/L），用盐酸（1+19）和氨水（1+6 和 1+139）调至溶液呈微红色（pH 约为 2），依次加入 1.0 mL 盐酸（1+19）、1.0 mL 抗坏血酸（20 g/L）、2.0 mL 硫脲溶液（100 g/L）、2.5 mL CAS 溶液（2 g/L）、5.0 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH6.0 ~ 6.4）。用水稀释至刻度，混匀。将部分溶液移入 1 ~ 2 cm 吸收皿中，以试样空白溶液为参比，于波长 557.5 nm 处测量吸光度
	(3) EDTA 滴定法 w(Al): 0.500% ~ 13.00%	称取 0.500 0 g 试样，置于 500 mL 烧杯中。加入 50 mL 盐酸（1+1），加几滴过氧化氢，加热煮沸使其溶解完全，加入 5.0 mL 盐酸羟胺溶液（200 g/L）使过量的过氧化氢分解，冷却。根据含量，移溶液至 100 ~ 200 mL 容量瓶中定容。分取适量溶液，置于 500 mL 锥型瓶中，加入 30 ~ 180 mL EDTA（90 g/L）（与铝铬合并适量过量），用水稀释至 250 mL，混匀。加入 1 滴甲基红溶液（1 g/L），用氨水和盐酸中和至颜色恰好变成黄色，加入 25 mL 乙酸-乙酸钠冲溶液（pH5 ~ 5.5），煮沸 2 ~ 3 min，冷却。加入 2 ~ 3 滴 XO 溶液（1 g/L），用锌标准滴定溶液（0.05 mol/L）滴定过量的 EDTA 至溶液变成紫色（不计读数）。加入25 mL氟化钠溶液（100 g/L），再煮沸2 ~ 3 min，冷却。以锌标准溶液（0.05 mol/L）滴定被释放的 EDTA，直至溶液变成紫色。按加氟化钠释放后消耗的锌标准溶液的体积计算试样中的铝含量
Cu	(1) DDTC-铅光度法 w(Cu): 0.000 10% ~ 0.010%	称 0.500 0 ~ 5.000 g 试样置于 200 mL 烧杯中，加入 10 ~ 40 mL 硝酸（优级纯，1+1）加热溶解，煮沸驱除氮的氧化物，浓缩至小体积，取下冷却。将溶液移入 125 mL 分液漏斗中，用水洗涤烧杯，洗液并入分液漏斗中［w（Cu）＞0.005%时，将溶液移入 50 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，分取 10.00 mL 溶液于 125 mL 分液漏斗中］。用水稀释并保持体积 40 mL，用氨水（优级纯，1+2）和硝酸（优级纯，1+10）调节 pH 为 1 ~ 2，加入 25.00 mL DDTC-铅三氯甲烷溶液，萃取 2 min，静置分层。经脱脂棉将部分有机相移入 3 cm 干燥的吸收皿中，以三氯甲烷为参比，于分光波长 440 nm 处测量吸光度
	(2) BCO 光度法 w(Cu): 0.010% ~ 0.500%	称取 0.100 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸，数滴过氧化氢，低温加热至溶解完全，煮沸 1 min，冷却，移溶液至 100 mL 定容 分取 5.00 mL 试液置于 50 mL 容量瓶中，加 2 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L），滴加氨水（1+1）至中性红指示剂恰呈黄色，加 5 mL 硼酸钠缓冲溶液（1 L 中含 26.88 g 硼酸和 22.6 g 氢氧化钠），摇匀，加 5 mL BCO 溶液（2 g/L），加水至刻度。用 5 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 610 nm 处测其吸光度
Fe	磺基水杨酸光度法 w(Fe): 0.001 0% ~ 0.10%	称取 1.000 0 g 试样，置于 150 mL 烧杯中，加入 10 mL 盐酸（1+1）和数滴过氧化氢，加热至溶解完全，冷却。当 w（Fe）≤0.010%时，将试液移入 50 mL 容量瓶中；当 w（Fe）＝0.010% ~ 0.100%时，将试液移入 100 mL 容量瓶中，用盐酸（1+1）稀释至刻度，混匀，分取 10.00 mL 于 50 mL 容量瓶中 当显色溶液中的铜含量＞100 μg 时，将上述分取的试液移入 125 mL 分液漏斗中，以盐酸（1+1）洗涤烧杯并稀释至体积 20 mL 左右，加入 20.0 mL 乙酸异戊酯和 MIBK 混合萃取剂（1+1），振荡 1 min，静置分层后，弃去水相，加入 10 mL 盐酸（1+1），轻轻摇动 50 次，静置分层后，弃去水相，再加水 10 mL，振荡 1 min，静置分层后，水相置于 50 mL 容量瓶中，再向有机相中加 10 mL 水，振荡 30 s，静置分层后，水相合并于 50 mL 容量瓶中 加 5 mL 磺基水杨酸溶液（200 g/L），加入氨水（优级纯）调至溶液出现黄色并过量 5 mL，以水稀释至刻度，混匀。将部分溶液移入 2 ~ 3 cm 吸收皿中，以试剂空白溶液为参比，于波长 430 nm 处测量其吸光度
Si	钼蓝光度法 w(Si): 0.010% ~ 0.050%	称取 1.000 0 g 试样放入铂坩埚中或氟塑料杯内，加入 12 mL 硝酸（1+2），水浴加热溶解。低于 60℃下滴加 10 滴氢氟酸，加入 10 mL 硼酸饱和溶液、50 mL 水。将溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。分取 10.00 mL 溶液两份，分别放入 50 mL 容量瓶中，用水稀释一个容量瓶至刻度，混匀（此溶液作为参比液）。向另一个容量瓶中加水至约 40 mL，用硫酸（优级纯，4mol/L）调节 pH1 ~ 2，加入 1 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），混匀，放置 10 min（温度保持 25 ~ 35℃）。加入 2 mL 硫酸（优级纯，4 mol/L），混匀。加入 1 mL 抗坏血酸溶液（50 g/L），用水稀释至刻度，混匀，放置 20 min。将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中，用参比液，于分光波长 680 nm 处测量吸光度
Sn	苯基荧光酮-CTMAB 光度法 w(Sn): 0.000 10% ~ 0.10%	视含量称取适量试样置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硫酸（5 mol/L），分次加入 2 mL 过氧化氢，低温加热溶解完全，继续加热冒烟至近干，取下冷却。根据基体络合需要加 2 ~ 20 mL 酒石酸溶液（50 g/L），水洗表面皿及杯壁，用水稀释至 15 mL，加热使盐类溶解完全，取下冷却 当显色溶液中锑量＜30 μg 时，加 1 滴对硝基酚指示剂（1 g/L），用氢氧化钠溶液（优级纯，100 g/L）中和至黄色出现，滴加硫酸（5 mol/L）至无色后再多加 6.0 mL，用水洗入 50 mL 容量瓶中 当显色溶液中锑量≥30 μg 时，将试液移入预先加有 20 mL 酒石酸溶液（50 g/L）的 125 mL 分液漏斗中，加 3 mL 硫酸（5 mol/L），加水至 60 mL，加 10 mL 硫氰酸铵溶液（500 g/L），20.0 mL 乙酸乙酯，立刻振荡萃取 2 min，静置分层，弃去水相。将有机相倒入 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硫酸（1+1），低温加热至乙酸乙酯有机相完全挥发，再高温加热至有机物完全炭化，滴加 1 ~ 3 mL 硝酸（优级纯）至溶液清亮，继续加热冒硫酸烟至体积约 0.5 mL，取下冷却。加 2 mL 酒石酸溶液（50 g/L），水洗表面皿及杯壁，加热溶解盐类，取下冷却，用水稀释至 15 mL。以下操作同前 滴加高锰酸钾溶液（10 g/L）至红色不褪，放置 2 min，加入 2.0 mL 抗坏血酸溶液（20 g/L），混匀，加 2.0 mL CTMAB 乙醇溶液（10 g/L）、3.0 mL 苯基荧光酮乙醇溶液（0.3 g/L），以水稀释至刻度，混匀，放置 30 min 将部分溶液移入 3 cm 吸收皿中，以试样空白溶液为参比，于分光波长 510 nm 处测其吸光度



4.2　锌及锌合金光谱分析方法

4.2.1　火焰原子吸收光谱法

锌及锌合金中铝、镉、铜、铁、镁、铅、锑和锰元素的火焰原子吸收光谱法测定条件见表3.2-16。

称取2.000 0 g试样，随同试样做空白试验，（分析零号以上纯锌中杂质时，使用超纯酸溶样，作两份空白），将试样置于100 mL烧杯中，加入20 mL王水（1+1），低温加热至溶解完全，煮沸片刻，冷却，移入200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

表3.2-16　火焰原子吸收光谱法测定条件

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Al①	0.01～0.50	309.3	0.50	Cd	0.000 2～0.10	228.8	0.50
Cu	0.000 2～2.0	324.8	0.50	Fe	0.000 5～0.20	248.3	0.20
Mg②	0.005～0.10	285.2	0.50	Pb	0.001～0.10	217.0	0.50
Sb	0.001～0.050	217.6	0.20	Mn	0.001～0.10	279.5	0.20

①、②　用氧化亚氮-乙炔火焰，余用空气-乙炔火焰。

工作曲线用高纯锌（纯度≥99.99%）打底，复合母标准溶液中每元素浓度按给出的含量范围配制（或按试样粗测浓度来配制），在曲线中逐级加入合适复合标准，以空气-乙炔或氧化亚氮-乙炔火焰，用原子吸收光谱仪连续测量各元素的吸光度。被测量浓度太高时，可不断旋转燃烧器来获得线性较好的工作曲线，并将试样吸光度限定在曲线高点范围内。如燃烧器旋至90°仍有个别元素浓度超高，则可改用次灵敏线、稀释处理或重配工作曲线（保持元素不水解的酸度以及试样和工作曲线基体量的一致性）。如以空气-乙炔火焰测定镁，当基体中含铝量≥1.0%，则要单独分取部分溶液，工作曲线除含锌外须保持和试样等量的铝，并加入锶盐（3 g/L）作为消除铝干扰的抑制剂。元素含量低于0.05%以下时要进行背景校正。测量波长见表3.2-16。以水调零测量试液的吸光度，以试样溶液浓度减去试样空白溶液的浓度，从工作曲线上查出相应各元素的含量。

火焰原子吸收法通用提示性条件参见第1章2.1.1。

4.2.2　电感耦合等离子体发射光谱法

锌及锌合金中铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、锑、镁、镧、铈和锰的ICP-AES测定条件见表3.2-17。

表3.2-17　电感耦合等离子体发射光谱法测定含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	测量波长/nm
Pb	0.000 5～2.0	220.353	Cd	0.000 5～0.50	228.802
Fe	0.000 5～0.30	238.204	Cu	0.000 5～6.00	324.754
Sn	0.000 5～0.020	189.989	Al	0.000 5～12.0	394.401
As	0.001～0.020	189.042	Sb	0.002～0.50	231.147
Mg	0.005～0.50	285.213	La	0.005～0.50	408.672
Ce	0.005～0.50	418.660	Mn	0.000 5～0.10	257.610

注：当 w（As）>0.01%，镉线采用214.438 nm；w（Cu）>0.5%，铅线采用283.306 nm。

称取1.000 0 g试样。当 w（Al）≤1.00%时，将试样置于100 mL烧杯中，加入12～16 mL硝酸（1+1），微沸溶解后，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

当 w（Al）>1.00%时，将试样置于100 mL烧杯中，加入30～35 mL硝酸（1+1），稀释至刻度，混匀。

标准溶液的配制：根据所测产品的化学成分，配制多元素复合标准溶液（参见表3.2-18）。工作曲线用高纯锌（纯度≥99.99%）打底，形成各元素纵横向浓度梯度。将工作曲线稀释至刻度，摇匀。配制酸度保持在（1～1.4 mol/L）。按ICP-AES提示的条件进行定量测定。测量波长见表3.2-17。

ICP-AES通用提示条件如下参见第1章2.3.2。

5　锡铅基合金分析方法

锡是银白色的金属，而铅是一种浅灰色的金属。纯锡在蒸馏装置中作衬里处理高纯度水时，对水没任何污染。锡熔池有特定表面张力和重力，可生产上下两表面平行光洁的玻璃板。铅的高密度使它在核工业屏蔽X射线和γ射线中很有效。并可用在军用弹头、特定建筑板材、圆管、嵌缝填料方面。合金中的锡、铅，如软钎料，因为它们在远低于许多普通金属基体的熔化温度时，就能浸润和粘着于金属基体之上，是用途广泛的焊接材料及其保险丝材料。可生成不同和谐音调的琴管，是由铸造时能生成大晶粒、含锡量为20%～90%的合金制成。锡铅都是软金属，用它们来做轴承材料使用时，要与铜、锑，有时是铝组成合金以提高它们的抗拉和抗疲劳强度。另外合金中锡、铅，在活字合金、蓄电池栅板（铅钙—铅钙锡合金）等方面得到应用。锡基、铅基材料经常要分析的元素有铜、锑、锡、铅、铝、铁、锌、银、铋、镁、钠、钙、镉、砷和硫等。

5.1　锡和锡基合金化学分析方法

表3.2-18列出了锡和锡基合金的化学分析方法。



表3.2-18　锡和锡基合金的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	CAS-OP 光度法 w(Al)：0.000 3%～0.010%	将试样0.500 0 g置于200 mL石英烧杯中，随同试样做空白试验。加5 mL氢溴酸、2 mL盐酸、5滴过氧化氢，待试样分解后，滴加过氧化氢至试液呈红色，低温蒸发至干，升温冒烟至尽，稍冷，加入2 mL盐酸、5滴过氧化氢，低温蒸干，加入1 mL盐酸、10 mL水，煮沸，冷却 用经过盐酸处理的脱脂棉-纸浆过滤，滤液收集于50 mL容量瓶中，用水洗涤烧杯及沉淀4～5次将试液用水稀释至刻度，混匀。(铝量小于5 μg时。将滤液控制在20 mL左右，混匀，以后不再用分取步骤。) 分取5.00～20.00 mL试液置于50 mL容量瓶中，加水至溶液体积为20 mL。加入5 mL氯化铵溶液（200 g/L)、2 mL DL－半胱氨酸盐酸盐溶液（20 g/L)、2 mL硫脲溶液（30 g/L)、3 mL抗坏血酸溶液（20 g/L)、4滴百里香酚蓝溶液（1 g/L），用氨水（1+1）中和至微红色，再用氨水（1+10）调至微黄色，用盐酸(1+20)调至微红色并过量4滴，加入3 mL CAS溶液（1 g/L，每100 mL中含50 mL乙醇)、2.5 mL OP溶液(1+99)、5 mL乙酸-乙酸铵缓冲溶液（300 g乙酸铵溶于水，加3 mL冰乙酸，稀释至1 L)，用水稀释至刻度，混匀，放置30 min 将部分溶液移入1 cm吸收皿中，以水为参比，于波长610 nm处测量其吸光度
As	砷化氢分离-吸收光度法 w(As)＝0.000 20%～0.20%	将试样（0.500 0～0.200 0 g）置于100 mL烧杯中［w(As)≤0.020%时，试样直接置于150 mL氢化物发生瓶中，也省去下述转移稀释步骤］，加入1 mL过氧化氢，5 mL硫酸，混匀，低温加热分解完全，再提高温度继续分解2 min，用0.5 mL硫酸沿杯壁把残余的单体硫洗下，继续加热2 min，取下冷却。加入25 mL水，继续冷却，移入50 mL容量瓶中并用水稀释至刻度，混匀 分取5.00 mL试液于150 mL发生瓶中，用水稀释至25 mL。加入6 mL硫酸（1+1)，加入3 mL氯化亚锡溶液（400 g/L)，5 mL酒石酸溶液（4.5 g/L)，6 mL盐酸，加入5 g无砷锌粒，立即连接吸收装置，吸收瓶中预先加入15 mL吸收液（4 g/L，称取2 g碘和10 g碘化钾，混匀后用水稀释至500 mL)，吸收其逸出的砷化氢气体，30 min后，取下导气管并用少量水吹洗管壁 向吸收瓶中加入5 mL显色液［取50 mL硫酸（1+6)，30 mL抗坏血酸溶液（35 g/L)、15 mL钼酸铵溶液(50 g/L)、5 mL酒石酸锑钾溶液（4.5 g/L)，混匀。用时现配］，用水稀释至刻度，混匀。将吸收管置于50℃±5℃水浴中保温10 min，取出冷却。将部分溶液移入3 cm吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长700 nm处测量其吸光度
Bi	硫脲光度法 w(Bi)：0.003%～0.25%	视铋含量，称取合适试样置于250 mL烧杯中，加入25 mL混合酸［500 mL硝酸（1+4）中含50 g酒石酸和50 g柠檬酸］，低温加热至试样基本分解，沿杯壁加入4 mL盐酸（1+1)，加热煮沸并保持微沸15 min，冷却，充分摇动使大量铅沉淀。(含银试样，在加入混合酸后加入4滴盐酸，再低温加热分解；含铅高的试样，应在低温加热至微沸，以防溅跳) 用盐酸（1+99）将试液移入50 mL容量瓶中，并稀释至刻度，混匀，将试液用慢速滤纸干过滤。弃去初滤液。分取25.00 mL滤液置于50 mL容量瓶中。加入5 mL酒石酸钾钠溶液（250 g/L)、10 mL硫脲溶液(80 g/L)，每加一种试剂均需混匀，然后用水稀释至刻度，混匀。在30℃±5℃水浴中放置10 min 将部分溶液移入5 cm吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于波长425 nm处测量其吸光度
Cu	新亚铜灵光度法 w(Cu)：0.000 3%～0.10%	称取0.500 0～2.000 0 g试样置于100 mL烧杯中，加入10～15 mL盐酸，逐滴加入过氧化氢至试样完全溶解再过量3滴，煮沸至无小气泡，蒸发至约1 mL稍冷。［铜量如大于50 μg，须移入50或100 mL容量瓶中，用盐酸（1+19）洗涤烧杯几次并入量瓶稀至刻度，混匀。移取母液5.00 mL于100 mL烧杯中，再蒸至约1 mL］。加入10 mL柠檬酸铵溶液（500 g/L)，混匀，使可溶性盐类溶解，加入3 mL盐酸羟胺溶液(100 g/L)，0.5 mL硫脲溶液（50 g/L)，混匀，用氨水中和至pH6.2左右（用精密pH试纸测试)，加入3 mL新铜试剂乙醇溶液（1 g/L)，混匀。移入25 mL容量瓶中用水稀至刻度，混匀。放置5 min。将部分试液移入3 cm吸收皿中，随同试样空白溶液为参比，于460 nm处测量其吸光度
Fe	邻二氮杂菲光度法 w(Fe)：0.000 50%～0.060%	称取0.500 0 g试样置于50 mL两用瓶中，加10 mL盐酸及过氧化氢溶解。冷却，加水至刻度。分取试液10.00 mL两份，分别置于50 mL两用瓶中，于试液中加2 mL酒石酸溶液（200 g/L)，对w(Fe)＜0.005%的纯锡试样，可分取相当于0.2 g的试液或0.5 g试样溶解后全部进行显色，增加酒石酸溶液的加入量至5 mL，并减少EDTA溶液的加入量至2 mL 显色溶液：加对硝基酚指示剂1滴，滴加氨水（1+1）至恰呈黄色，立即滴加盐酸（1+3）至黄色褪去并过量2滴，加入1 mL抗坏血酸溶液（5 g/L)，10 mL EDTA溶液（100 g/L）及10 mL醋酸-醋酸钠缓冲液(pH5.7)，加热至70～80℃，加5 mL邻二氮杂菲溶液（2 g/L)，冷至室温，加水至刻度。底液空白：同上操作，但不加邻二氮杂菲溶液。另按相同操作作试剂空白一份，以底液空白作参比，于波长510 nm处测定吸光度
Pb	硫酸铅沉淀分离-EDTA滴定法 w(Pb)：0.500%～5.00%	称取0.500 0 g试样置于300 mL烧杯中，加20 mL硫酸，温热至试样分解，再升温加热至试样溶解完全，并驱尽硫磺。稍冷，加入100 mL硫酸铅饱和溶液，加热使盐类溶解。冷却至60～70℃，用中速滤纸过滤，用硫酸铅饱和溶液洗涤沉淀。沉淀及滤纸移入原烧杯中，加40 mL醋酸铵（200 g/L）溶液，加热使硫酸铅沉淀溶解。冷至室温，加水至约100 mL，加0.5 g抗坏血酸、10 mL邻二氮杂菲（2 g/L）溶液及10 mL硫脲溶液（50 g/L)、二甲酚橙指示剂数滴，用标准溶液c(EDTA)＝0.02 mol/L滴定至亮黄色为终点。按理论值计算试样中含铅量



续表 3.2-18

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
S	红外吸收光谱法 w(S)：0.000 2%～0.030%	确定测定条件，按仪器说明书准备、校准好仪器待用。使仪器通氧循环几次，再将空白调至零。重复做3～5个标样，以稳定仪器，并得到一个重现性较好的平均结果 重复一次标准样品的测定，测定结果应稳定在误差范围内，再选择一个与被测试样含硫量相当的标样复验；复验准确满意进行下一步 低硫锡粒的空白测定：加入5 g低硫锡粒置于坩埚中，加入约2 g低硫钨锡粒。将坩埚放到炉子的支座上，升到燃烧位置，按仪器说明中“自动”校准步骤进行操作，通过“自动”校准空白的方式扣除标准样品中硫的含量（%），得到的空白值储存于计算机中 试样测定：加入5 g低硫锡粒，再称取0.500 0 g试样置于坩埚中，加入约2 g低硫钨锡粒。将坩埚放到炉子的支座上，升到燃烧位置，按仪器说明书“自动”分析步骤进行操作，仪器自动扣除空白值后显示并打印出硫的含量
Sb	（1）孔雀绿光度法w(Sb)：0.000 5%～0.500%	称取0.200 0～0.500 0 g试样置于100 mL烧杯中，加入5 mL硫酸，使试样完全分解，逐渐升温蒸至冒浓硫酸烟，冷却。在摇动下加入4 mL水，稍冷，摇动下加入10 mL盐酸，冷却。移入至合适体积容量瓶中（25～100 mL），用盐酸（5+2）稀释至刻度，混匀，放置10 min 分取合适体积上层清液于100 mL烧杯中，用盐酸（5+2）补充体积至5 mL，加热至50～60℃，滴入5～8滴氯化亚锡溶液（100 g/L），混匀，冷却。加入1 mL亚硝酸钠溶液（100 g/L），混匀，放置1 min，加1.5 mL尿素溶液（400 g/L），边加边搖动0.5～1 min，使气泡散尽 移入预先盛有10.0 mL或20.0 mL苯（或甲苯）的60 mL分液漏斗中，用20 mL磷酸（1+9）分数次洗涤烧杯并人之，加8滴孔雀绿溶液（2 g/L），振荡1 min，静置分层后，弃去水相。在有机相中加0.3 g无水硫酸钠，摇匀。将部分有机相移入2 cm或1 cm吸收皿中，以随同试样的空白试验溶液为参比，于波长640 nm处测量其吸光度 试样 w（Sb）≤0.003 0%，用10 mL苯（或甲苯），2 cm吸收皿；w（Sb）＞0.003 0%，用20 mL苯（或甲苯），1 cm吸收皿
	（2）溴酸钾滴定法 w(Sb)：0.500%～12.00%	称取1.000 0～0.200 0 g试样置于500 mL锥形瓶中，称取等量金属锡（纯度≥99.9%）随同试样做空白试验。加入3 g硫酸钾，沿瓶壁加入30 mL硫酸，加热至试样完全分解，继续加热至冒白烟，并除去瓶壁上的硫，取下冷却。在摇动下沿瓶壁加入50 mL水，25 mL盐酸，加热煮沸5～7 min，取下。加入100 mL水，摇匀，加热至80～90℃，加入1滴甲基橙溶液（1 g/L），用经过标定的溴酸钾标准溶液滴定试液至微红色，再补加1滴甲基橙溶液，在摇动下缓慢滴至红色消失为终点。按滴定度计算试样中锑含量
Sn	铝还原碘酸钾滴定法 w(Sn)：0.40%～97.00%	将试样置于500 mL锥形瓶中［w（Sn）＝0.4%～10.0%，称1.000 0～0.300 0 g；w（Sn）＞10.0%～97.00%，称0.500 0～0.120 0 g］，控制锡含量在0.1～0.2 g（含锑量小于4 mg、含银量小于5 mg），随同试样做空白试验。加入2 g硫酸氢钾、10 mL硫酸，加热至冒浓厚白烟，使试样分解完全，取下冷却，沿瓶壁加入20 mL水。加入80 mL盐酸（1+1）、1 g还原铁粉，加热使铁粉完全溶解，取下稍冷 用还原装置中橡皮塞塞紧试液瓶瓶口，通入纯二氧化碳气（市售）15 s，加入1～2 g铝粒，充分摇动锥形瓶，待剧烈反应过后剩余少量铝时，加热煮沸至大气泡产生，在二氧化碳气保护下，将锥形瓶置于流水中冷却至室温 取下试液瓶橡皮塞，立即于试液中加入5 mL淀粉溶液（5 g/L，含氢氧化钠2 g/L），空白溶液中加入5 mL淀粉溶液（5 g/L，含氢氧化钠2 g/L，含碘化钾12 g/L）；视锡浓度高低用标定过的碘酸钾溶液［c（1/6KIO_3）＝0.01 mol/L或＝0.05 mol/L］滴定至试液呈浅蓝色即为终点，按滴定度换算试样中含锡量 对含锑量大于4 mg的试样。溶样冒烟后，加入50 mL盐酸（1+1）、1～1.5 g还原铁粉，加热微沸至沉淀凝聚并残留少量铁粉，稍冷，用快速滤纸过滤，以盐酸（1+1）洗涤锥形瓶及沉淀7～9次，滤洗液收集于300 mL锥形瓶中，控制试液体积约110 mL。以下滴定操作同上 对含银量大于5 mg的试样。溶样冒烟后，加入5 g氯化钠、80 mL盐酸（1+1），1 g还原铁粉，加热使铁粉完全溶解，取下稍冷，以下滴定操作同上 对含锡量小于3%的试样，溶样时加入2 g硫酸氢钾、15 mL硫酸，加热至分解完全冒浓厚白烟

5.2 铅和铅基合金化学分析方法

铅和铅基合金的化学分析方法列于表 3.2-19 中。

表 3.2-19 铅和铅基合金的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	CAS 光度法 w(Al)：0.005 0%～0.10%	视含量称取0.500 0～1.000 0 g试样置于250 mL烧杯中，加入10 mL硝酸，加热溶解，取下冷却。用水洗表面皿和杯壁，加入8 mL硫酸（1+1），出现沉淀后冷却。将试液移入200或100 mL容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。将试液干滤后，移取适量试液于100 mL烧杯中，加热彻底蒸干，取下，加5 mL盐酸，低温加热至约2 mL取下。用水洗表面皿及杯壁，加热煮沸取下。将溶液移入50 mL容量瓶中，控制体积约15 mL，滴加2滴对硝基酚溶液，用氨水调至溶液呈黄色，再用盐酸（1+19）中和至黄色消失并过量0.5 mL。加1.0 mL抗坏血酸溶液（10 g/L），2.5 mL硫脲溶液（100 g/L），2.5 mL CAS溶液（1 g/L），5.0 mL六亚甲基四胺溶液（400 g/L），每加一种试剂均需混匀。用水稀释至刻度，混匀，放置10 min 将部分溶液移入1 cm吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长545 nm处测量其吸光度





续表 3.2-19

测定元素	分析方法及测定范围	方　法　提　要
As	砷铋钼蓝光度法 w(As)：0.000 30% ~ 0.30%	视含量称取 0.500 0 g ~ 5.000 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中。加入 1 g 硫酸钾，10 mL 硫酸，加热溶解，取下冷却。将试液移入 100 或 50 mL 容量瓶中，并稀释至刻度，混匀。移取适量试液 1）纯铅试液：将其置于 250 mL 烧杯中，蒸至浓烟冒尽，取下，洗表面皿及杯壁，加热溶解盐类，取下放冷。加 3 滴酚酞溶液（2 g/L），用氨水调至红色出现，再用硫酸（1+9）调至红色消失 2）铅合金试液：在体积 10 mL 以下者补至 10 mL 左右；若 10 mL 以上，需蒸至 10 mL 左右，取下放冷。用 30 mL 盐酸分次淋洗烧杯于 125 mL 分液漏斗中，加入 2 mL 还原剂（4 g/L 亚硫酸氢钠溶液，与 0.4 g/L 硫代硫酸钠等体积混合），混匀，放置 10 min。加入 20 mL 苯，振荡 1.5 min，静置分层，将水相放入另一分液漏斗中，再加入 20 mL 苯，振荡 1 min，静置分层，弃去水相。将有机相合并，每次用 3 ~ 5 mL 盐酸（3+1），分次淋洗分液漏斗内壁 2 ~ 3 次，至有机相无黄色，弃去淋洗液。向有机相中加入 20 mL 水，振荡 1 min，将水相放入 250 mL 烧杯中，再加入 20 mL 水，重复 1 次，水相合并。加入 5 mL 硫酸钾溶液（100 mL中含硫酸 20 mL 硫酸钾 2 g），5 滴硝酸，加热蒸至冒浓烟取下，用水洗表面皿及杯壁，加 1 滴酚酞溶液，用氨水调至红色出现，再用硫酸（1+9）调至红色消失 将溶液 1）或 2）各移入 50 mL 容量瓶中，滴加 2 滴高锰酸钾溶液（20 g/L），加入 5.0 mL 混合显色剂（1 L中含 30 g 钼酸铵、50 g 酒石酸钾钠、4 g 硝酸铋和 125 mL 硫酸），5.0 mL 抗坏血酸溶液（20 g/L），以水稀释至刻度，混匀，放置 20 min。将部分溶液移入 3 cm 吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长 730 nm 处测其吸光度
Bi	碘化钾光度法 w(Bi)：0.002 0% ~ 0.10%	称取试样 1.000 g 置于 250 mL 烧杯中，加入 30 mL 硝酸（1+4），盖上表面皿，低温加热溶解，除去氮的氧化物，水洗涤器皿，加入 5 mL 硝酸锰溶液（500 g/L）。加水至体积约为 100 mL，加热至 60 ~ 80℃，搅拌滴加 5 mL 高锰酸钾溶液，继续搅拌 1 min，加热微沸 3 ~ 5 min，水洗涤器皿，静置 1 min。用快速定量滤纸过滤，热水洗涤烧杯及沉淀 6 ~ 8 次。弃去滤液。[对 w(Bi) = 0.002 0% ~ 0.010% 的试样，将沉淀用含有 6 ~ 8滴过氧化氢的 30 mL 温硝酸（1+4）溶解于原烧杯中，用热水洗涤滤纸 3 ~ 4 次，将溶液煮沸，使过氧化氢分解。重复前次沉淀过程] 1）用含有 6 ~ 8 滴过氧化氢的 20 mL 温盐酸（1+5）分次将沉淀溶解于原烧杯中，以热水洗涤滤纸 3 ~ 4 次，将溶液煮沸使过氧化氢分解，低温蒸发至体积为 5 ~ 8 mL，以少量水洗涤器皿，冷却。将溶液用中速定量滤纸过滤于 50 mL 容量瓶中，用水洗涤烧杯及滤纸 3 ~ 4 次，使溶液体积不超过 25 mL，准备显色 2）对 w(Bi) = 0.010% ~ 0.030% 的试液，要向容量瓶中补加 7 mL 盐酸，以水稀释至刻度，混匀。移取 15.00 mL 于另一个 50 mL 容量瓶中，准备显色 3）对 w(Bi) = 0.030% ~ 0.10% 的试样，将试样置于 250 mL 烧杯中，加 9 g 酒石酸，30 mL 硝酸（1+4），盖上表面皿，低温加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。将溶液移入 100 mL 容量瓶中，加 15 mL 盐酸，流水冷却 5 min，以水稀释至刻度，混匀，静置 2 min。用中速定量滤纸干过滤，弃去最初滤液。（含硒、碲试样则要考虑用氯化亚锡将其还原成单质硒、碲后过滤弃去）稀释至合适体积，视含量分取适量体积，准备显色 1）、2）或 3）于 50 mL 容量瓶中加入 10 mL 六偏磷酸钠溶液（200 g/L），5 mL 碘化钾溶液（250 g/L），2.5 mL硫脲溶液（100 g/L），2.5 mL 氟化钾溶液（200 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置 3 min。将部分溶液移入 5 cm 吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于分光波长 450 nm 处测量其吸光度
Fe	邻二氮杂菲光度法 w(Fe)：0.000 50% ~ 0.060%	称取 0.500 0 g 试样置于 50 mL 两用瓶中，加 15 mL 酒石酸溶液（200 g/L）及 5 mL 硝酸溶解。冷却，加水至刻度。分取试液 10.00 mL 两份，分别置于 50 mL 两用瓶中。其它操作同表 3.2-19 中铁的测定 铅合金如有含硒、碲，预处理时加入 5 mL 氯化亚锡溶液（200 g/L），将硒、碲还原成单质滤去，消除影响。试液中若含有银，加入 2.5 mL 硫代硫酸钠溶液（200 g/L），混匀，掩蔽干扰
Sb	（1）结晶紫光度法 w(Sb)：0.000 30% ~ 0.060%	1）适用于纯铅及除铅锡合金以外的铅合金前处理：根据锑含量称 0.300 0 ~ 2.000 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，加入相应硝酸，低温加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。（试样中若含铊要预分离），用水冲洗表面皿及杯壁，移入预先盛有适量硫酸（1+3）的相应容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，静置 5 min。分取上层清液适量于 200 mL 烧杯中，加 8 mL 硫酸（1+3），加热蒸发以至冒白烟并近干，冷却。加 10 mL 盐酸（1+1），低温加热溶解盐类，冷却，移入 125 mL 分液漏斗中，用 10 mL 盐酸（1+1）分次洗涤烧杯，洗液合并于分液漏斗中 2）适用于铅锡合金的前处理：试样置于 200 mL 烧杯中，加 1 g 硫酸钾，10 mL 硫酸，高温加热至试样完全溶解，烧杯移至温度稍低处蒸发至干，稍冷，加 10 mL 盐酸（1+1）低温加热溶解盐类，冷却。将溶液转入相应容量瓶中，用盐酸（1+1）洗涤、洗液合并于容量瓶中，用盐酸（1+1）稀释至刻度，混匀，静置 5 min。分取上层清液适量于 125 mL 分液漏斗中，补加盐酸（1+1）至体积为 20 mL 1）、2）的萃取步骤：加 12 滴氯化亚锡溶液，混匀，放置 5 min。加 2 mL 亚硝酸钠溶液（100 g/L），混匀，放置 2 min，加 0.50 mL 硫脲溶液（500 g/L），摇 10s，立即加 50 mL 水（不摇），0.50 mL 结晶紫溶液（2 g/L），25.00 mL 甲苯，振荡 1 min，静置 5 min，弃去水相。加 1 g 无水硫酸钠，摇动数次。将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长 610 nm 处测量其吸光度
	（2）硫酸铈滴定法 w(Sb)：0.20% ~ 18.00%	视含量称取 0.300 0 ~ 2.000 0 g 试样置于 500 mL 锥形瓶中。加入 2 g 硫酸钾，加入 20 ~ 30 mL 硫酸，高温溶解至试样分解完全，继续煮沸 20 min，稍冷，加 0.3 g 硫酸肼，在微沸状态下还原 40 min，冷却。用少量水吹洗杯壁，加 50 mL 水，立即加 20 mL 盐酸，2 滴亚甲基盐溶液（1 g/L），1 滴甲基橙溶液（1 g/L），在不断摇动下，用已标定过的硫酸铈标准溶液滴定至红色变浅，补加 1 滴甲基橙溶液，缓慢滴定至红色消失出现蓝色为终点。按滴定度计算试样中含锑量



续表 3.2-19

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Sn	(1) PV-CTMAB 光度法 w (Sn)：0.000 50% ~ 1.00%	视含量称取 0.100 0 ~ 1.000 0 g 试样 2 份，分别置于 200 mL 烧杯中，加入溶样酸 [25 g 柠檬酸溶解于 100 mL硝酸 (3+7) 中] 适量及硝酸 (1+2) 适量，低温加热溶解，煮沸除去氮的氧化物，冷却。洗涤加水至体积 30 mL。加入 20 mL 硫酸 (1+4)，混匀，冷却。用慢速定量滤纸将滤液过滤于 200 mL 烧杯中。[如试样 w (Sn) >0.002 5%，用硫酸 (1+99) 洗涤烧杯及沉淀 7 ~ 8 次，并用硫酸 (1+99) 稀释至合适体积容量瓶，混匀。视含量分取合适试液置于 200 mL 烧杯中，补加溶样酸及硫酸] 加热蒸发至溶液刚产生泡沫时，盖上表面皿，移至高温处蒸发至溶液冒白烟。用吸量管沿杯壁反复多次加入 0.5 mL 左右硝酸，在少量硫酸存在下将柠檬酸完全炭化后硝化。蒸发至杯底及杯壁均无硫酸烟，再加热杯壁不同位置 30 min 根据试液中含锡量，加入不同量的柠檬酸溶液 (250 g/L) [锡量不大于 4.5 mg 时，加 4 mL；锡量 4.5 ~ 10.8 mg 时加 5 mL；锡量大于 10.8 mg 时加 6 mL]，加热溶解盐类，冷却。将溶液移入预先盛有 6 mL 混合酸 (50 g 柠檬酸，用水溶解，移入 1 L 容量瓶中，加入 50 mL 硝酸，以水稀释至刻度、混匀) 的 50 mL 容量瓶中，铅银合金加 2.5 mL 硫脲溶液 (20 g/L)。向一份试液中加入 0.5 mL Na_2EDTA 溶液 (此为补偿溶液)。另一份试液直接加入 2.5 mL 抗坏血酸溶液 (40 g/L)，2.5 mL 乳酸 (1+4)，5 mL 邻苯二酚紫 (PV) 溶液 (0.18 g/L)，5 mL CTMAB 溶液 (0.3 g/L)，每加一种试剂均须混匀。以水稀释至刻度，混匀，放置 10 min。将部分溶液移入 2 cm 吸收皿中，以补偿溶液为参比，于波长 660 nm 处测量其吸光度
	(2) 次磷酸还原-碘酸钾滴定法 w (Sn) > 1.00% ~ 16.00%	称取试样适量，使其中锡含量控制在 0.1 ~ 0.2 g，而锑、铜的含量各不超过 0.18 g 和 0.05 g，置于 500 mL锥形瓶中，加 5 g 硫酸氢钾及 20 mL 硫酸，加热使试样溶解，并去除硫磺。稍冷，加水 10 mL 冲洗，冷却，加 35 mL 盐酸、20 mL 氯化汞溶液 (2.5 g/L)，再加 10 mL 磷酸钠溶液 (500 g/L)。装上隔绝空气装置，并在其中注入碳酸氢钠饱和溶液。加热煮沸保持微沸 5 min。取下，先后在冷水及冰水中冷却至 10℃以下。取下隔绝空气装置，迅速加入 10 mL 硫氰酸铵溶液 (250 g/L)、5 mL 碘化钾溶液 (100 g/L) 及 10 mL 淀粉溶液 (10 g/L)，随即用碘酸钾标准溶液滴定至在白色乳浊液中初现的蓝色保持 10s 不褪为终点。用锡标准溶液或含锡量与试样相近的标准样品按上法操作并滴定，求得碘酸钾标液对锡的滴定度，从而计算试样的含锡量

5.3 锡基和铅基合金光谱分析方法

5.3.1 原子吸收光谱火焰法

(1) 纯锡中铜、铁、铅、铋、镉、锌和锑的测定

纯锡中铜、铁、铅、铋、镉和锌的测定条件见表 3.2-20。

将 2.000 0 g 试样置于 250 mL 石英烧杯中，加入 0.5 mL 氯化钠溶液 (100 g/L) 和 20 mL 王水 (1+1)，盖上表面皿，于低温电炉上分解完全，移去表面皿，沿杯壁加入 1.0 mL 硫酸，混匀，加热蒸发至刚冒白烟，稍冷。沿杯壁加入5 mL 盐酸-氢溴酸 (1+1)，混匀，加热蒸至冒白烟。稍冷。重复加盐酸-氢溴酸混合酸 2 ~ 3 次，基本驱除锡后冒尽白烟，冷却。加入 5 mL 盐酸，用少量水吹洗杯壁，微热，再冷至室温，以水移入 50 mL 容量瓶中并稀释至刻度，混匀。随同做试剂空白。

表 3.2-20 原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围 (质量分数) /%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围 (质量分数) /%	波长/nm	通带/nm
Cu	0.000 2 ~ 0.12	324.8	0.50	Fe	0.000 2 ~ 0.050	248.3	0.20
Pb	0.000 5 ~ 1.00	217.0	0.50	Bi	0.000 3 ~ 0.20	223.1	0.50
Cd	0.000 1 ~ 0.010	228.8	0.50	Zn	0.000 2 ~ 0.050	213.9	0.50

工作曲线中含 0.5 mL 氯化钠溶液和 5 mL 盐酸，复合标准溶液中各元素浓度按给出的含量范围配制 (或按试样粗测浓度来配制)，逐级加入合适复合母标准，以空气 - 乙炔火焰及其锐线光源，用原子吸收光谱分别测量。与标准溶液系列同时，以不加标准的试剂空白溶液调零，测量试液的吸光度。所测吸光度减去试剂空白溶液的吸光度，从工作曲线上查出相应元素的含量。

由于氢溴酸赶锡时锑也损失，所以锑要单独测定。测定范围：w (Sb) 0.000 5% ~ 0.05%。

称取 1.000 0 g 试样，加 10 mL 盐酸，加热溶解，分两次滴入共约 1 mL 硝酸。溶毕，冷却至室温。定容于 50 mL 容量瓶中，摇匀。

工作曲线需用高纯锡 (纯度≥99.999%) 打底 (标准加入法测量得出底值)，溶解后视锑含量加入锑标准溶液、形成浓度梯度。在波长 217.6 nm (或 223.1 nm) 处，读测试样及工作曲线的吸光度，查得未知试样的含量。

(2) 纯铅中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钴、钙、镁和钠的测定

纯铅中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钴、钙、镁和钠的测定条件见表 3.2-21。



表 3.2-21　原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Cu	0.000 2～0.12	324.8	0.50	Fe	0.000 3～0.050	248.3	0.20
Bi	0.000 5～0.25	223.1	0.50	Sb	0.000 5～0.050	217.6	0.20
Cd	0.000 2～0.010	228.8	0.50	Zn	0.000 2～0.020	213.9	0.50
Ag	0.000 2～0.200	328.1	0.50	Au	0.000 5～0.010	242.8	0.50
In	0.000 5～0.050	303.9	0.50	Ni	0.000 5～0.010	232.0	0.10
Co	0.000 5～0.020	240.7	0.20	Ca①	0.000 5～0.10	422.7	0.50
Mg	0.000 2～0.020	279.4	0.50	Na	0.000 5～0.030	589.0	0.20

① 采用氧化亚氮-乙炔火焰。

将试样 1.000 0 g 置于 250 mL 石英烧杯中，加 30 mL 硝酸（1+2），盖上表面皿，于低温电炉上分解完全，稍冷，用少量水吹洗杯壁，以水移入 50 mL 容量瓶中，并稀至刻度，混匀。工作曲线以高纯铅（纯度≥99.999%）打底（标准加入法测量得出底值）。复合标准溶液各点中各元素浓度按给出的含量范围配制（或按试样粗测浓度来配制），逐级加入合适复合母标准，以空气-乙炔火焰及其锐线光源，用原子吸收光谱分别测量。欲测银时，要单独配制工作曲线以防止复合标准中有氯离子，产生氯化银沉淀。与标准溶液系列同时，读测试样吸光度。从工作曲线上查出相应元素的浓度。

(3) 铅锡或锡铅合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钙和镁的测定

铅锡或锡铅合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钙和镁的测定条件见表 3.2-22。

表 3.2-22　原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Cu	0.000 5～0.20	324.8	0.50	Fe	0.000 5～0.10	248.3	0.20
Bi	0.001 0～0.20	223.1	0.50	Sb	0.001 0～2.00	217.6	0.20
Cd	0.000 2～0.010	228.8	0.50	Zn	0.000 2～0.050	213.9	0.50
Ag	0.000 5～0.200	328.1	0.50	Au	0.000 5～0.010	242.8	0.50
In	0.000 5～0.050	303.9	0.50	Ni	0.000 5～0.010	232.0	0.10
Ca①	0.000 5～0.10	422.7	0.50	Mg	0.000 5～0.020	279.4	0.50

① 采用氧化亚氮-乙炔火焰。

将试样 1.000 0 g 置于石英 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 酒石酸（200 g/L），加水至 30 mL，加 10 mL 硝酸，加热溶解试样分解粉碎至白色无定型粉末，再加 30 mL 盐酸，加热至溶液逐渐清澈，有少量氯化铅针状沉淀产生。移入 100 mL 容量瓶，加 5 mL 钾或铯溶液（2 mg/mL，光谱纯氯化钾或氯化铯）用水稀释至刻度，摇匀。保持滤液。

锡铅、铅锡合金中锡的含量可能为 40%、50%、60%、70%等，余量为铅。工作曲线要按试样实际主成分来配制。常用的波纹焊材料一般含 60% 锡；工作曲线可按如下制备：分别加 6 mL 锡溶液（100 g/L，纯度≥99.999%有标定值的高纯锡用盐酸滴加硝酸溶解）于数个容量瓶中，再各加 4 mL 铅溶液（100 g/L，纯度≥99.999%有标定值的高纯铅用稀硝酸溶解），补差酸至与样品一致，视试样含量逐级加入合适复合母标准，稀释于 100 mL 容量瓶，加 5 mL 钾或铯溶液（2m g/ mL，氯化钾或氯化铯）用水稀释至刻度，混匀。

以空气-乙炔火焰及其锐线光源，与标准溶液系列同时，用原子吸收光谱分别测量试样及工作曲线的吸光度，查得未知试样各元素含量。

(4) 铅锑或锡锑合金中组分和杂质元素的测定

1) 铅锑合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、锡和银的测定条件见表 3.2-23。

表 3.2-23　原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Cu	0.50～8.00	324.8	0.50	Fe	<0.50	248.3	0.20
Bi	0.005 0～0.10	223.1	0.50	Sb	1.00～20.0	217.6	0.20
Cd	0.001～0.010	228.8	0.50	Zn	0.001～0.050	213.9	0.50
Sn①	0.50～5.00	286.3	0.50	Ag	0.005～0.15	328.1	0.50

① 采用氧化亚氮-乙炔火焰。

称取 0.200 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 10 mL 酒石酸（200 g/L），3 mL 硝酸，低温加热溶解。冷却，再加入 3 mL硝酸，稀释至 50 mL 容量瓶刻度，混匀。视锑、铜含量再分取适量体积于合适体积的容量瓶中单独测锑、铜。以高纯铅基体匹配来制备工作曲线；测定银时，要单独配制工作曲线以防止复合标准中有氯离子，产生氯化银沉淀。以空气-乙炔或氧化亚氮-乙炔火焰及其锐线光源，用原子吸收光谱分别测量。试样及工作曲线的吸光度，查得未知试样中各元

素的浓度。

2）锡锑合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、镍和铅的测定条件见表3.2-24。

表3.2-24 原子吸收光谱火焰法含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	通带/nm
Cu	0.10～3.00	324.8	0.50	Fe	0.080～0.20	248.3	0.20
Bi	0.010～0.10	223.1	0.50	Sb	1.00～20.0	217.6	0.20
Cd	1.50～2.50	228.8	0.50	Zn	0.005～0.10	213.9	0.50
Ni	0.50～1.50	232.0	0.10	Pb	0.50～5.00	217.0	0.50

称取0.200 0 g试样置于250 mL石英烧杯中，加10 mL盐酸、滴加过氧化氢低温加热溶解。冷却，于50 mL容量瓶中稀释至刻度，混匀。视锑、铜含量再分取适量体积于合适体积的容量瓶中单独测锑、铜。以空气-乙炔火焰及其锐线光源，用原子吸收光谱分别测量。与标准溶液系列同时（以高纯锡基体匹配来制备曲线），以未加入标准的零溶液为参比，读测试样及工作曲线的吸光度，查得未知试样的含量。

（5）铅钙合金中锡、铝、钙的测定

本方法的测量范围为：w（Sn）0.40%～1.00%；w（Al）；0.010%～0.050%；w（Ca）0.05%～0.12%。

称取0.200 0 g试样置于250 mL烧杯中，加5 mL酒石酸（200 g/L），3 mL硝酸，低温加热溶解。冷却，再加入3 mL硝酸，于50 mL容量瓶中稀释至刻度，混匀。以高纯铅基体匹配来制备工作曲线。用空气-乙炔火焰（铝用氧化亚氮-乙炔火焰）及其锐线光源，用原子吸收光谱分别测量。试样及工作曲线的吸光度，查得未知试样中各元素的含量。测定波长为：锡224.6 nm、钙422.7 nm、铝309.3 nm。

原子吸收光谱火焰法中提示性条件参见第1章2.1.1。

（6）石墨炉原子吸收光谱法测定铝

纯锡、纯铅、锡铅合金、锡基和铅基轴承合金中铝，含量低。要测到方法下限为0.000 3%左右，须采用原子吸收石墨炉法。

采用上述试样各自溶解方法及试液（稀释合适倍数），包括以标准曲线零溶液（稀释合适倍数）作为制备新的石墨炉工作匹配基体曲线的母液。石墨炉测定铝含量为0.000 3%～0.005 0%时可采用表3.2-25所列共性的操作程序步骤。测定波长为309.3 nm；使用长寿命热解带平台石墨管；塞曼效应扣背景。

表3.2-25 锡铅基中铝石墨炉原子吸收工作条件

操作步骤（段）	温度/℃	升温时间 t/s	保持时间 t/s	氩气流速/mL·min^{-1}
测铝 干燥	110	10	25	300
灰化	800	20	10	300
	1 700	15	20	300
原子化	2 500	1	4	0
净化	2 800	1	3	300
降温	30	2	10	300

5.3.2 电感耦合等离子体发射光谱法

（1）纯锡中铜、铁、铅、铋、锑、镉、锌、砷和铝的连续测定。

ICP-AES测定纯锡中铜、铁、铅、铋、锑、镉、锌、砷和铝的条件见表3.2-26。

表3.2-26 ICP-AES测定纯锡的含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm
Cu	0.000 2～0.12	324.754	Fe	0.000 2～0.050	238.204
Pb	0.000 5～1.00	220.353	Bi	0.000 3～0.20	223.061
Cd	0.000 1～0.010	214.281	Zn	0.000 2～0.050	213.856
As	0.000 5～0.050	193.699	Al	0.000 2～0.050	396.152

采用5.3.1（1）中称样、溶解和制备工作曲线条件。混合标准中可增加砷、铝两系列标准；按ICP-AES波长及提示条件进行定量测定。采用线性回归方程，直接测得试样浓度或含量。

（2）纯铅中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钴、钙、镁、钠、砷、铝、锡、铬、硒和碲等元素的连续测定。

ICP-AES测定纯铅中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钴、钙、镁、钠、砷、铝、锡、铬、硒和碲等元素的条件见表3.2-27。

表3.2-27 ICP-AES测定纯铅的含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm
Cu	0.000 2～0.12	324.754	Fe	0.000 3～0.050	238.204
Bi	0.000 5～0.25	223.061	Sb	0.000 5～0.050	206.833
Cd	0.000 2～0.010	214.438	Zn	0.000 2～0.020	213.856
Ag	0.000 2～0.200	328.068	Au	0.000 5～0.010	242.795
In	0.000 5～0.050	230.606	Ni	0.000 5～0.010	231.604
Co	0.000 5～0.020	228.616	Ca	0.000 5～0.10	393.366
Mg	0.000 2～0.020	285.213	Na	0.000 5～0.030	588.995
As	0.000 5～0.050	193.699	Al	0.000 2～0.050	396.152
Sn	0.000 5～0.050	189.989	Cr	0.000 5～0.010	267.716
Se	0.001～0.050	189.989	Te	0.001～0.050	214.281

采用5.3.1（2）中称样、溶解和制备工作曲线条件。混合标准中可增加砷、铝、锡、铬、硒、碲六系列标准；按ICP-AES波长及提示条件进行定量测定。采用线性回归方程，直接得试样浓度或含量。

（3）铅锡或锡铅合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钙、镁、砷和铝等元素的连续测定

ICP-AES测定铅锡或锡铅合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、银、金、铟、镍、钙、镁、砷和铝等元素的条件见表3.2-28。



表 3.2-28　ICP-AES 测定铅锡或锡铅合金的含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm
Cu	0.000 5 ~ 0.20	324.754	Fe	0.000 5 ~ 0.10	238.204
Bi	0.001 0 ~ 0.20	223.061	Sb	0.001 0 ~ 2.00	217.581
Cd	0.000 2 ~ 0.010	228.802	Zn	0.000 2 ~ 0.050	213.856
Ag	0.000 5 ~ 0.200	328.068	Au	0.000 5 ~ 0.010	242.795
In	0.000 5 ~ 0.050	230.606	Ni	0.000 5 ~ 0.010	231.604
Ca	0.000 5 ~ 0.10	393.366	Mg	0.000 5 ~ 0.020	285.213
As	0.000 5 ~ 0.050	193.699	Al	0.000 2 ~ 0.050	396.152

采用 5.3.1（3）中称样、溶解和制备工作曲线条件。混合标准中可增加砷、铝两系列标准，按 ICP-AES 波长及提示条件进行定量测定。采用线性回归方程，直接测得试样浓度或含量。

（4）铅锑或锡锑合金中组分和杂质元素的连续测定

1）铅锑合金中铜、铁、铋、锑、镉、锌、锡、银、砷和铝的连续测定条件见表 3.2-29。

表 3.2-29　ICP-AES 测定铅锑合金的含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm
Cu	0.50 ~ 8.00	324.754	Fe	< 0.50	259.940
Bi	0.005 0 ~ 0.10	306.772	Sb	1.00 ~ 20.0	206.833
Cd	0.001 ~ 0.010	214.438	Zn	0.001 ~ 0.050	202.548
Sn	0.50 ~ 5.00	189.989	Ag	0.005 ~ 0.15	328.068
As	0.000 5 ~ 0.050	193.699	Al	0.000 5 ~ 0.050	396.152

采用 5.3.1（4）中 1）的称样、溶解和制备工作曲线条件。混合标准中可增加砷、铝两系列标准；按 ICP-AES 的波长及提示条件进行定量测定。采用线性回归方程，直接测得试样浓度或含量。

2）锡锑合金铜、铁、铋、锑、镉、锌、镍、铅、砷和铝的连续测定条件见表 3.2-30。

表 3.2-30　ICP-AES 测定铅锡锑合金的含量范围及测量波长

元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm	元素	含量范围（质量分数）/%	波长/nm
Cu	0.10 ~ 3.00	324.754	Fe	0.080 ~ 0.20	238.204
Bi	0.010 ~ 0.10	306.772	Sb	1.00 ~ 20.0	217.581
Cd	1.50 ~ 2.50	228.802	Zn	0.005 ~ 0.10	206.200
Ni	0.50 ~ 1.50	231.604	Pb	0.50 ~ 5.00	283.366
As	0.000 5 ~ 0.050	193.699	Al	0.000 5 ~ 0.050	396.152

采用 5.3.1（4）中 2）的称样、溶解和制备工作曲线条件。混合标准中可增加砷、铝两系列标准，按 ICP-AES 的波长及提示条件进行定量测定。采用线性回归方程，直接测得试样浓度或含量。

（5）铅钙合金中锡、铝、钙的连续测定

本方法的测量范围为：w（Sn）0.40% ~ 1.00%；w（Al）0.010% ~ 0.050%；w（Ca）= 0.05% ~ 0.12%。

采用 5.3.1（5）中的称样、溶解和制备工作曲线条件。按 ICP-AES 的波长及提示条件进行定量测定。采用线性回归方程，直接测得试样浓度或含量。

ICP-AES 提示的仪器条件参见第 1 章 2.3.2 节。

6　镍及镍基合金分析方法

镍具有较高的强度和塑性，较高的耐蚀性，镍在大气中不易生锈，能抵抗苛性碱的腐蚀，对水溶液、熔盐或热沸的苛性钠溶液的抗腐蚀性也很强。对于盐类溶液，只易受氧化性盐类，如氯化高铁或次氯酸盐的侵蚀。镍具有熔点高（1 445℃），机械性能好，在冷、热状态下有好的压力加工性能，能制成薄板、线材等。此外，它还具有铁磁性、磁伸缩和高的电真空性能等特殊的物理性能。纯镍主要用作电镀槽中的阳极，还用于电子工业中，镍还大量用于制成各种不同用途的镍合金和作为重要合金组分加入于耐氧化、耐腐蚀、耐高温等合金及各类不锈钢和合金钢中。

6.1　镍的化学分析方法

纯镍的含镍量均在 99% 以上，纯度甚至可达 99.99% 或更高。用丁二酮肟沉淀重量法测定高含量镍（大于 90%），其测定的允许差在 0.2% 左右。因此在判别纯度在 99.9% 以上纯镍的品位时，必须测定其杂质元素的含量后用差减法求得其含镍量。在表 3.2-31 中列举了纯镍中部分常见杂质元素的化学测定方法。

表 3.2-31　镍的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	CAS-OP-TPB 混合胶束增溶光度法 w（Al）= 0.000 3% ~ 0.002 0%	称取 5.000 g 试样，置于 300 mL 烧杯中，分次加入 40 mL 高纯硝酸（3 + 2），低温加热使试样完全溶解，蒸至稠浆状，并在水浴上蒸至近干，取下冷却，用少量水冲洗表面皿及杯壁，加热溶解盐类，冷却后定容于 100 mL 移取 5.00 mL 或 10.00 mL 试液于 125 mL 分液漏斗中，加水至 20 mL，加入 1 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），5 mL苯甲酸铵溶液（120 g/L），混匀，如有白色沉淀出现，仔细滴加氨水（1 + 20）调至白色沉淀刚溶解，调 pH 为 4.6 ~ 5.2，加入 25 mL 苯甲酸乙酸乙酯溶液（50 g/L），振荡 1.5 min，静置分层，弃去水相。用少量水吹洗分液漏斗塞子及内壁，弃去水相。加入 10 mL 苯甲酸铵洗液（20 g/L），振荡 30 次，弃去水相。再用少量水吹洗分液漏斗内壁（勿振摇），弃去水相。用盐酸溶液（1 + 19）反萃取两次（每次 10 mL，振荡 1 min）。将两次反萃取液收集于 100 mL 烧杯中，于低温蒸至约 0.2 ~ 0.3 mL，取下稍冷，用水冲洗表面皿及杯壁，体积约 5 mL，加热至微沸溶解盐类，冷却，移入 50 mL 容量瓶中，控制体积约 20 mL 向容量瓶中加入 1 mL 抗坏血酸（10 g/L），加 3 滴百里香酚蓝溶液（2 g/L），用盐酸（1 + 19）或氨水（1 + 20）调 pH 至溶液呈橙色。加入 0.5 mL 盐酸（1 + 19），2.5 mL CAS 溶液（1 g/L），2.5 mL OP 溶液（1 + 999），2.5 mL 溴代十四烷基吡啶（TPB）溶液（4 g/L），5 mL 乙酸-乙酸铵缓冲溶液 [将 485 mL 乙酸铵溶液（4 mol/L）用乙酸溶液（4 mol/L）稀释至 500 mL，混匀]。静置 5 min 后，用水稀释至刻度，充分混匀，放置 10 min 将部分溶液移入 1 cm 吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长 610 nm 处测量吸光度



续表 3.2-31

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
C	高频炉燃烧-红外吸收法 w（C）= 0.002 0%～0.200%	分析方法同钢铁中碳的测定 助熔剂采用低碳钨锡铁：1 g钨+（0.2～0.25）g锡+0.2 g铁
Fe	（1）磺基水杨酸光度法 w（Fe）：0.000 8%～0.70%	试样的处理：将试样置于洁净的250 mL烧杯中，加入优级纯盐酸（3+2）浸没试样，加热煮沸10 min，取下，弃去洗液，用水洗涤至溶液无绿色，弃去水层后再用无水乙醇洗涤两次，在110℃左右烘干备用 称取0.500 0～2.000 g试样，置于250 mL烧杯中，缓慢加入15 mL优级纯硝酸（3+2），低温加热使试样完全溶解，并蒸发至稠浆状，加入20 mL水，微热使盐类溶解。将部分或全部溶液移入125 mL分液漏斗中（体积为20 mL），用30 mL优级纯盐酸分数次洗涤烧杯，洗液合并于分液漏斗中。加入15 mL混合萃取剂（MIBK与乙酸异戊酯按等体积混合），振荡30 s，静置分层后，将水相放入另一分液漏斗中，水相再加15 mL混合萃取剂重复萃取一次，弃去水相，合并有机相。加入15 mL盐酸溶液（3+2），振荡洗涤15 s，静置分层后，弃去水相，重复洗涤一次。向有机相中加入20 mL水，振荡30s，静置分层后，水相放入50 mL容量瓶中，再向有机相中加入15 mL水，振荡30 s，静置分层后，水相合并于容量瓶中 向容量瓶中加入5 mL磺基水杨酸溶液（100 g/L），用氨水中和至溶液呈黄色并过量2 mL，用水稀释至刻度，摇匀。在流水中冷却至溶液清亮，将部分溶液倒入3 cm吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长420 nm处测量吸光度
	（2）硫氰酸盐光度法 w（Fe）：0.005%～0.75%	称取0.500 0 g试样，置于50 mL两用瓶中，加入5 mL硝酸（1+1），加热溶解试样并煮沸驱除氮的氧化物后冷却，加水至刻度，摇匀 分取试液2.00 mL［w（Fe）=0.30%～0.75%］、5.00 mL［w（Fe）=0.05%～0.3%］或10.00 mL［w（Fe）<0.05%］两份，分别置于50 mL容量瓶中，补加5 mL硝酸（1+3）（分取2 mL或5 mL试液者）或4.5 mL（分取10 mL试液者），分别操作如下： 显色液：加水至约30 mL，加入1 mL过氧化氢溶液，摇匀，加入10 mL硫氰酸铵溶液（115 g/L），加水至刻度，摇匀 底液空白：与显色液操作相同，但不加硫氰酸盐溶液 另按相同步骤作试剂空白一份。用2 cm或5 cm吸收皿，以底液空白为参比溶液，在波长480 nm处测量吸光度
Cu	氨基二乙酸二硫代甲酸盐（IDTC）光度法 w（Cu）>0.02%	试样溶解及处理同本表中铁的测定方法（2） 根据试样中铜的含量，分取1.00～5.00 mL试液两份，分别置于100 mL容量瓶中，操作如下： 显色液：加入5 mL抗坏血酸溶液（10 g/L），4～20 mL EDTA溶液（0.05 mol/L），滴加氨水至刚果红试纸呈红色，加20 mL乙酸钠-乙酸缓冲溶液（pH5.7），加约40 mL水，摇匀，加入10 mL IDTC溶液（4 g/L），加水至刻度，摇匀 底液空白：操作同显色液，但不加IDTC溶液 另按相同操作做试剂空白。用3 cm吸收皿，以底液空白作参比，在波长440 nm处测量吸光度
P	正丁醇-三氯甲烷萃取光度法 w（P）：0.000 5%～0.03%	根据镍中不同含磷量，称取0.300 0～1.000 0 g试样，置于250 mL烧杯中，缓缓加入15 mL优级纯硝酸（1+1），2～4滴高锰酸钾溶液（30 g/L），微热使试样溶解完全 试样空白加1滴高锰酸钾溶液 溶液冷却后，加入10 mL高氯酸（1+1），加热蒸发至冒浓厚高氯酸白烟，冷却，加入30 mL水，搅拌溶解盐类。将溶液移入125 mL分液漏斗中，加水至50 mL。［对 w（P）>0.006%的试样，分取5.00 mL或10.00 mL试液置于125 mL分液漏斗中，加入高氯酸（1+9）至50 mL］ 向分液漏斗中加入3 mL钼酸铵溶液（100 g/L），摇匀，放置10 min。加入2 mL正丁醇，振荡1 min。加入15 mL混合萃取剂（三氯甲烷+正丁醇=3+1），振荡2 min，静置分层后，将有机相放入50 mL容量瓶中，水相再加15 mL混合萃取剂，振荡2 min，静置分层后，将有机相合并于容量瓶中。向容量瓶中加入3～4 mL正丁醇，加入4滴氯化亚锡溶液（40 g/L），用正丁醇稀释至刻度，混匀，放置15～20 min，将其部分溶液移入干燥的2 cm吸收皿中，以随同试样的空白溶液为参比，于波长620 nm处测量吸光度
S	高频感应炉燃烧红外吸收法 w（S）：0.001 0%～0.050%	分析方法同钢铁中硫的测定 助熔剂采用低硫钨锡：1 g钨+（0.2～0.25）g锡
Si	（1）直接钼蓝光度法 w（Si）：0.05%～1.0%	称取0.200 0 g试样，置于聚四氟乙烯烧杯中，加入12 mL硝酸（1+2），加热溶解试样，冷却至60～70℃，滴加5～6滴氢氟酸，冷至室温，加入少许脲，摇匀，加入硼酸饱和溶液，放置1 min，将溶液定容于100 mL。立即将溶液倒回至原烧杯中存放。分取10.00 mL试液两份，分别置于100 mL容量瓶中，分别操作如下： 显色溶液：加入5 mL钼酸铵溶液（50 g/L），在沸水浴中加热30 s，流水冲冷后加水25 mL，10 mL草酸铵溶液（1 L溶液中含250 mL硫酸及30 g草酸铵），摇匀，随即加入10 mL硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），加水至刻度，摇匀 底液空白：依次加入草酸铵溶液、钼酸铵溶液、硫酸亚铁铵溶液，加水至刻度，摇匀 另按相同步骤作试剂空白一份。用1 cm或2 cm吸收皿，以底液空白为参比液，于波长660 nm处测量吸光度





续表 3.2-31

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Si	（2）MIBK 萃取光度法 w(Si)：0.01%～0.1%	称取 0.200 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加入 12 mL 硝酸（1+2），加热溶解，冷却，加少许脲后定容于 100 mL 容量瓶中。分取 10.00 mL 试液，置于 125 mL 分液漏斗中，加 25 mL 水，5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），放置 10 min（室温 15℃以上），加入 10 mL 草酸铵溶液（1 L 溶液中含 250 mL 硫酸及 30 g 草酸铵），摇匀，立即加入 15.00 mL MIBK，振摇 1 min，静置分层，弃去水相。于有机相中加入 2 mL 氯化亚锡溶液（1 g 氯化亚锡溶于 20 mL 盐酸中，再加 1 g 抗坏血酸，稀释至 100 mL），振摇 20 s，分层后弃去水相，在有机相中加入 1.00 mL 无水乙醇，摇匀。将显色液置于 1～2 cm 吸收皿中，以试剂空白作参比，于波长 720 nm 处测量其吸光度 对 w（Si）＜0.01%的试样，称取 1.000 0 g 试样，置于 100 mL 锥形瓶中。加入 20 mL 硝酸（1+3），加热溶解，加少许脲，冷却，定容于 25 mL 容量瓶中。分取 5.00 mL 或 10.00 mL 试液，置于 100 mL 烧杯中，滴加氨水至刚果红试纸恰呈红色，滴加硫酸（1+8）至复呈蓝色后再过量 1.0 mL，移入有刻度的分液漏斗中，加水至35 mL，以下操作同上

6.2　镍基合金化学分析方法

镍的合金除了简单的铜镍合金外，尚有镍镁、镍硅、镍锰、镍铬、镍铜以及组分较复杂的耐蚀蒙耐尔合金和高温镍基合金等。通过制成合金化后，可制成一系列的精密合金，如磁性、膨胀、弹性电阻、电真空、热偶、耐蚀、记忆、非晶合金等，广泛应用于航天、航空、船舶、电子、电工、机械、化工、仪器仪表等工业部门。

高温合金按基体可分为镍基、钴基和铁基，镍基合金已发展成系列，应用较广。随着军工、宇航、工业燃汽轮机的燃烧室、涡轮机叶片、涡轮静叶等的迅速发展，对材料的高温强度、高蠕变强度、耐腐蚀和抗氧化性有更高的要求。镍基高温合金含有一定量的铬，还有钴、钨、钼、铌、钛及铝等金属元素。按其成形方式可分为变形和铸造高温合金两大类。低温合金一般以镍基变形合金为主，由于新技术领域的发展，一般为新型的精密低温材料。镍基合金常见元素的化学分析方法列于表 3.2-32。

表 3.2-32　镍基合金化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Al	（1）DDTC 沉淀分离-EDTA 滴定法 w（Al）＞0.5%	称取 0.100 0～0.200 0 g 试样，置于 250 mL 锥形瓶中，加王水溶样，加 3 mL 高氯酸蒸发至冒烟并使铬氧化至六价。滴加盐酸驱铬，最后使高氯酸剩余约 1.5～2 mL，冷却，加 100 mL 水，10 mL 冰乙酸，10 mL 乙酸钠溶液（136 g/L），摇匀，加入 20 mL DDTC 溶液（200 g/L），摇匀。1 min 后用中速滤纸过滤，用水洗涤沉淀及滤纸数次，滤液及洗液接受于 400 mL 烧杯中。按估计含铝量，加入 EDTA 溶液（0.05 mol/L）并过量 2～3 mL，煮沸，滴加氨水（1+1）至对硝基酚指示剂呈黄色，再以盐酸滴至无色。加入 20 mL 六亚甲基四胺溶液（200 g/L），煮沸 1 min，冷却，加入 4 滴 XO 指示剂（2 g/L），用锌标准溶液（0.01 mol/L）滴定至溶液呈紫红色，加入 1 mL 铜铁试剂（60 g/L），络合其中的钛，释放出的 EDTA 再以锌标准溶液滴定至溶液呈紫红色（不计读数）。加入 1～2 g 氟化钠，煮沸 1 min，冷却，再以锌标准溶液滴定所释放出的 EDTA 至溶液呈紫红色为终点。根据加氟化钠后滴定所耗锌标准溶液的体积（mL）计算试样的含铝量
	（2）CAS 光度法 w（Al）＞0.25%	称取 0.100 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加王水溶解，加入 1 mL 高氯酸蒸发至冒烟使铬氧化至六价。定容于 100 mL 容量瓶中。干滤。分取 2.00 mL 滤液（含铝 2.5%时，分取 1.00 mL）两份，分别置于 100 mL 容量瓶中，分别操作如下： 显色液：加 70 mL 水、2 mL 环己烷乙二胺四乙酸（CyDTA，0.1 mol/L）及 5 mL 甘露醇溶液（50 g/L），摇匀，加 5 mL CAS 溶液（1 g/L），摇匀，加入 10 mL 六亚甲基四胺缓冲溶液（pH5.7），加水至刻度，摇匀 底液空白：先加 5 滴氟化铵溶液（5 g/L），其余试剂及操作同上 用 1 cm 吸收皿，以底液空白作参比，于波长 550 nm 处测量吸光度
B	姜黄素直接光度法	称取 0.100 0 g 试样［w（B）＝0.01%～0.03%］或 0.250 0 g［w（B）＝0.005%～0.015%］，置于 150 mL石英锥形瓶中，加入 5～6 mL 盐酸，分两次加入 4～6 mL 过氧化氢，如反应激烈，应将锥形瓶浸在冷水中冷却。待试样溶解完毕后加入 5 mL 磷酸，加热蒸发至微微冒磷酸烟，冷却，加入 10 mL 硫酸（1+3），稍加热使盐类溶解，加入 2 mL 硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），移入 25 mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。与试样操作同时按同样手续作试剂空白 分取试样溶液及试剂空白 1.00 mL 各两份，置于 50 mL 锥形瓶中，作为显色溶液，另一份置于塑料瓶中作为底液空白，分别操作如下： 显色液：用移液管加入 2.0 mL 乙酸丁酯，摇匀，自滴定管中加入 4.0 mL 硫酸-冰乙酸（1+1）混合液，摇匀，加盖，置于烘箱中（40±2℃）保温 10 min，取出，准确加入 4.0 mL 姜黄素溶液（1.25 g/L），摇匀，加盖，再置于烘箱中（40±2℃）保温 70 min，取出，准确加入 20 mL 缓冲溶液（1 L 溶液中含 180 g 乙酸铵，100 mL 乙醇及 135 mL 冰乙酸），摇动至溶液完全澄清，在室温放置 10 min 底液空白：滴加 2 滴氟化钠溶液（40 g/L），其他操作同上 用 2 cm 吸收皿，以底液空白为参比溶液，在波长 550 nm 处测量吸光度

续表 3.2-32

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Co	(1) 亚硝基R盐光度法 w(Co):1%～10%	称取0.2000 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加王水溶解后加入40 mL硫酸-磷酸混合酸（1 L溶液中含150 mL硫酸和300 mL磷酸），蒸发至冒烟并保持1 min，冷却，加水溶解盐类后定容为100 mL。此溶液可同时用于锰、钼、钨、钛、铜等元素的测定 分取2.00 mL试液两份，分别置于100 mL两用瓶中，分别操作如下 显色液：加8 mL水、10 mL乙酸钠溶液（500 g/L）及30 mL亚硝基R盐溶液（3 g/L），煮沸1～2 min，加入5 mL硝酸，再煮沸1～2 min，冷却，加水稀释至刻度，摇匀 底液空白：相继加入5 mL硝酸、10 mL乙酸钠溶液及30 mL亚硝基R盐溶液，加水稀释至刻度，摇匀 用0.5～1 cm吸收皿，以底液空白为参比，在波长520 nm处测量吸光度
	(2) 亚硝基R盐光度法 w（Co）：0.01%～5%	称取0.5000 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加王水溶解后加入10 mL高氯酸，并使铬氧化至高价。滴加盐酸挥铬。冷却，加入12 mL磷酸及6 mL硫酸，蒸发至冒硫酸浓烟，冷却，加水溶解盐类后定容于100 mL。分取10.00 mL试样溶液两份，分别置于50 mL两用瓶中，操作如下 显色液：加10 mL柠檬酸钠溶液（500 g/L）、5 mL亚硝基R盐溶液（15 g/L），混匀，煮沸1～2 min，加入5 mL硝酸（1+1），再煮沸1 min，冷却，加水稀释至刻度，摇匀 底液空白：先加5 mL硝酸（1+1），后加其他试剂，加水定容 用1～2 cm吸收皿，以底液空白为参比，在波长520 nm处测量吸光度
	(3) 直接电位滴定法 w（Co）>2%	称取0.1000～0.2000 g试样（m_0），置于100 mL高型聚四氟乙烯烧杯中，加王水并加热溶解，如试样难溶于王水，可加7～8 mL盐酸及2～3 mL氢氟酸，温热数分钟，再加约1 mL硝酸，加热溶解。加入5～10 mL高氯酸，蒸发至近冒烟，稍冷，将溶液移入150 mL锥形瓶中，用水洗净烧杯，洗液与主液合并，加热蒸发至冒烟并使铬氧化至六价，加盐酸挥铬。加入10 mL磷酸，继续加热蒸发至高氯酸烟冒尽，磷酸烟开始产生，稍冷，以少量水冲洗，再加热蒸发至冒磷酸烟并保持约5 min。冷却，加20 mL水，加热溶解盐类，冷却，再加入25 mL硫酸铵溶液（250 g/L）及30 mL柠檬酸铵溶液（250 g/L），冷却至5～10℃ 于一500 mL烧杯中用滴定管加入足够使试样中的钴氧化的$K_3Fe(CN)_6$标准溶液（T_k = 2.0 mg钴/mL，此值须当天标定），并有5～8 mL过量，记录滴定管读数（V_k）。加入60 mL氨水，冷却至5～10℃，将此烧杯移置于电位滴定仪上，装好铂电极和饱和甘汞电极，在不断搅拌的情况下，将锥形瓶中的试样溶液倒入烧杯中，用水洗净锥形瓶，洗液并入烧杯中，加入5～6滴乙二胺。随即用钴标准溶液（c = 1.0 mg/mL）返滴定溶液中过量的$K_3Fe(CN)_6$标准溶液。开始时滴定速度可以较快，待接近终点时逐滴加入并记录滴定管读数（V）及电位值。到达终点时，滴定管读数应准确至0.01 mL。按下式计算试样中的含钴量 $$w(\mathrm{Co})=\frac{(V_k T_k-V_c)\times 10^{-3}}{m_0}\times 100\%$$
Cr	(1) 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w（Cr）>1%	称取0.1000 g试样，置于300 mL锥形瓶中，加王水溶解，加入6 mL硫酸（1+1）和6 mL磷酸（1+1）[含钨试样则加入3 mL硫酸（1+1）和10 mL磷酸（1+1）]，蒸发至冒烟（含钨试样保持冒烟2 min）。冷却，加水100 mL（含钨试样加水40 mL），温热使盐类溶解。如试样不含锰，可加数滴高锰酸钾溶液（5 g/L），加入5滴硝酸银溶液（2 g/L）及10 mL过硫酸铵溶液（200 g/L），煮沸约5 min，此时应出现MnO_4^-的紫红色。加5 mL盐酸（1+3），煮沸至紫红色褪去再继续煮沸6～7 min，使过硫酸铵分解完全。置于冷水中冷却至室温。用硫酸亚铁铵标准溶液（1 mL约相当于0.4335 mg铬）滴定至橙黄色变浅，加入2滴邻苯氨基苯甲酸指示剂溶液（2 g/L），继续测定至溶液恰由紫红色变为亮绿色。按滴定度计算结果 钒与铈也定量参与反应。含有钒或铈的试样可按1%钒相当于0.34%铬和1%铈相当于0.123%铬予以结果校正
	(2) 高氯酸氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w（Cr）>1%	称取0.1000 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加3～5 mL王水，加热溶解，加入2 mL高氯酸，加热蒸发至冒高氯酸白烟，当瞬间出现六价铬的橘红色时，继续保持冒烟约30 s，自然冷却。加约30 mL水，3 mL硫酸（1+1）及3 mL磷酸（1+1），摇匀，加入2滴邻苯氨基苯甲酸指示剂溶液（2 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至亮绿色为终点，结果计算同方法（1）



续表 3.2-32

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Cu	(1) 新亚铜灵-三氯甲烷萃取光度法 w(Cu): 0.010% ~ 1.00%	称取 0.250 0 ~ 0.500 0 g 试样，置于 150 mL 烧杯中，加入 15 mL 盐酸，低温加热溶解，待试样大部分溶解，加 5 mL 硝酸（难溶样品滴加氢氟酸助溶），继续加热至试样全部溶解，加 10 mL 高氯酸，蒸发至冒高氯酸烟，待铬全部氧化成六价后，滴加盐酸挥铬，控制高氯酸残留量在 1 mL。稍冷，加 20 mL 水，加热溶解盐类，冷却至室温，定容于 100 mL 容量瓶中 分取 10.00 mL 试液 [w(Cu) >0.5%时，分取 5.00 mL]，置于 125 mL 分液漏斗中，用水稀释至体积约为 25 mL。加 10 mL 柠檬酸钠溶液（300 g/L）、5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L）、5 mL 新亚铜灵乙醇溶液（1 g/L），加15 mL三氯甲烷，振荡 1 min，静置分层后，将有机相通过脱脂棉过滤于干燥并盛有 5 mL 无水乙醇的 25 mL 容量瓶中，于分液漏斗中再加 5 mL 三氯甲烷，振荡 30 s，静置分层后，有机相合并，以无水乙醇稀释至刻度，摇匀。将显色液移入 1 ~ 3 cm 吸收皿中，以随同分析的试样空白溶液为参比，于波长 456 nm 处测量吸光度
	(2) 硫代硫酸钠-碘量法 w(Cu): 0.10% ~ 5.00%	称取 0.500 0 ~ 3.000 g 试样，置于 500 mL 烧杯中，加入 15 mL 盐酸，2 mL 硝酸，低温加热溶解，待试样全部溶解后，加 20 mL 磷酸，20 mL 硫酸（1+1），继续加热蒸发至冒硫酸烟。冷却，加 250 ~ 300 mL 水，溶解盐类，在不断搅拌下加 60 ~ 80 mL 硫代硫酸钠溶液（500 g/L），煮沸约 10 min，使沉淀凝聚，溶液清晰。以中速滤纸过滤，用热水将沉淀全部转入滤纸上，用水洗涤沉淀及滤纸 5 ~ 7 次，将滤纸连同沉淀置于瓷坩埚中，灰化，在 500 ~ 550℃灼烧 10 min，冷却，加 4 ~ 5 g 焦硫酸钾加热熔融，冷却，将坩埚放入 300 mL 烧杯中，加 20 mL 热水，滴加几滴硫酸，加热浸出熔块，待熔块溶解，用水洗出坩埚，冷却。加 0.5 g 氟化铵，滴加氨水（1+1）至溶液呈蓝色，加 3 mL 冰乙酸，3 g 碘化钾，在暗处放置 2 min，立即用硫代硫酸钠标准溶液 [c($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0.01 mol/L] 滴定至溶液呈淡黄色，加 5 mL 淀粉溶液（10 g/L）、10 mL 硫氰酸铵溶液（200 g/L），继续用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液由蓝色转为乳白色为终点。按滴定度计算试样中的含铜量
	(3) IDTC 光度法	试样溶解及处理同钴的测定方法（1） 分取 10.00 mL 试液两份，分别置于 100 mL 容量瓶中，以下操作同表 3.2-1 中铜的测定方法
Fe	(1) 三氯化钛-重铬酸钾滴定法 w(Fe): 1.00% ~ 20.00%	称取 0.100 0 ~ 0.500 0 g 试样（控制铁量为 5 ~ 25m g），置于 250 mL 烧杯中，加入 30 mL 盐酸，盖上表面皿，低温溶解，待作用停止后滴加硝酸，继续加热至样品全部溶解（难溶样品滴加氢氟酸助溶） 加 10 mL 高氯酸，蒸发至冒白烟并回流 4 ~ 5 min，稍冷，加 150 mL 热水，2 ~ 3 g 氯化铵，搅拌，待盐类溶解，滴加氨水（1+1）至氢氧化铁沉淀出现，过量 10 mL，取下静置片刻，用快速滤纸过滤，以热的氨水（5+95）洗涤烧杯和沉淀 7 ~ 8 次 将沉淀用 20 mL 热盐酸（1+1）溶解于原烧杯中，用热水洗净滤纸，调整溶液体积约 150 ~ 200 mL、加 15 滴钨酸钠溶液（250 g/L），混匀，滴加三氯化钛溶液 [移取 25 mL 三氯化钛溶液（150 ~ 200 g/L），用盐酸（1+1）稀释至 100 mL] 至溶液呈淡黄色，继续滴加三氯化钛溶液 [移取 10 mL 三氯化钛溶液（150 ~ 200 g/L），用盐酸（1+9）稀释至 200 mL] 至溶液出现稳定蓝色。缓慢滴加重铬酸钾溶液（1 g/L）至蓝色完全消失。立即加入 20 mL 硫酸-磷酸混合酸（1 L 溶液中含硫酸和磷酸各 150 mL），3 滴二苯胺磺酸钠溶液（2 g/L），以重铬酸钾标准溶液 [c(1/6$K_2Cr_2O_7$) = 0.01 mol/L] 滴定至溶液出现稳定的紫色为终点。记下消耗重铬酸钾标准溶液的体积。同时作试剂空白和指示剂校正。按滴定度计算试样中的含铁量
	(2) 邻二氮杂菲光度法 w(Fe) > 0.5%	称取 0.050 0 g 试样细屑，置于 50 mL 瓷坩埚中，加入 4 g 焦硫酸钾，在煤气灯上或置于高温炉中（600 ~ 700℃）熔融，冷却。用 30 mL 酒石酸溶液（100 g/L）浸出并溶解熔块，溶液定容于 100 mL（此溶液还可作铌、钽、锆的测定） w(Fe) < 1%时，移取 10.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 两用瓶中，操作如下 显色液：加入 5 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），5 mL EDTA 溶液（100 g/L），加热，滴加氨水（1+3）及盐酸（1+3）至对硝基酚指示剂恰呈无色，并加 2 滴盐酸（1+3）过量，加入 10 mL 乙酸钠-乙酸缓冲溶液（pH5.7）及 10 mL 邻二氮杂菲溶液（2 g/L），冷至室温，加水至刻度，摇匀 底液空白：同上但不加邻二氮杂菲溶液 随同试样作试剂空白。用 5 cm 吸收皿，以底液空白为参比，在波长 510 nm 处测量吸光度



续表 3.2-32

测定元素	分析方法及测定范围	方　法　提　要
Mn	（1）过硫酸铵氧化光度法 w（Mn）>0.1%	试样溶解及处理同钴的测定方法（1）。分取 10.00 mL 试液，置于 50 mL 两用瓶中，加入 10 mL 水、5 滴硝酸银溶液（10 g/L）及 10 mL 过硫酸铵溶液（100 g/L），煮沸 1 min，冷却，加水至刻度，摇匀。倒出部分显色液于 5 cm 吸收皿中，于留下的显色液中加入数滴 EDTA 溶液（50 g/L）使 MnO_4^- 还原后作为参比溶液，在波长 545 nm 处测量吸光度
	（2）高碘酸盐氧化光度法 w（Mn）：0.01%～2.00%	称取 0.100 0～0.500 0 g 试样，置于 150 mL 锥形瓶中，加 15 mL 盐酸，2 mL 硝酸，低温加热溶解（难溶试样可滴加氢氟酸助溶）。加 10 mL 磷酸-高氯酸混合酸（3+1），加热蒸发至冒高氯酸烟（含铬试样需将铬氧化），稍冷，加 10 mL 硫酸（1+1），用水稀释至约 40 mL，加 10 mL 高碘酸钠（钾）溶液［5 g 高碘酸钠（钾）溶于 100 mL 硝酸（1+4）中］，加热煮沸并保持 2～3 min，冷却至室温，用不含还原物质的水定容于 100 mL 容量瓶中 移取部分显色液于 1～3 cm 吸收皿中，向剩余的显色液中滴加亚硝酸钠溶液（10 g/L）至紫色刚好褪去，移取其溶液于另一吸收皿中作参比。于波长 530 nm 处测量其吸光度
	（3）三价锰滴定法 w（Mn）>6%	称取 0.200 0 g 试样，置于 250 mL 锥形瓶中，加王水溶样，对含硅量较高的试样可加适量氢氟酸助溶。加入 10 mL 磷酸，加热蒸发至将近冒磷酸烟，稍冷，用少量水冲洗烧瓶内壁，继续加热蒸发至冒磷酸烟。取下，冷却约 0.5 min，一次加入 1～2 g 硝酸铵，吹去产生的氮的氧化物，冷却至 60℃，加 80 mL 硫酸（1+9），摇匀，冷至室温，用硫酸亚铁铵标准溶液（1 mL 约相当于 1.1m g 锰）滴定至微红色，加 1～2 滴邻苯氨基苯甲酸指示剂溶液（2 g/L），继续滴定至由桃红色转变为亮绿色为终点。按滴定度计算结果 钒、铈也定量参与反应。如试样含钒或铈时，可按 1%钒相当于 1.08%锰和 1%铈相当于 0.392%锰从测定值中扣除。同时应作指示剂的校正 硫酸亚铁铵标准溶液的配制：称取 7.9 g 优级纯硫酸亚铁铵，溶于硫酸（5+95）中，必要时过滤，最后用硫酸（5+95）稀释至 1 L。此溶液在使用时须用重铬酸钾标准溶液标定
Mo	（1）二氯化锡还原-硫氰酸盐光度法 w（Mo）：0.1%～5.0%	试样溶解及处理同钴的测定方法（1） 分取 5.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，操作如下 显色液：加入 2 mL 铁溶液（4 mg/mL）及 35 mL 混合显色液（各取 50 mL 硫酸钛溶液、硫氰酸铵溶液（100 g/L）、二氯化锡溶液及 5 mL 高氯酸相混合），加水至刻度，摇匀 底液空白：加入 2 mL 铁溶液（4 mg/mL），10 mL 硫酸钛溶液［取 20 mL 硫酸钛溶液（150 g/L）或 15 mL 四氯化钛溶液（150 g/L），倒入 320 mL 硫酸（1+1）中，加水至 1 L］，10 mL 二氯化锡溶液［称取 5 g 二氯化锡（$SnCl_2 \cdot 2H_2O$），溶于 5 mL 盐酸中，加水至 100 mL，加入 2 g 氯化铵，搅拌均匀］，加水至刻度，摇匀 放置 10 min（室温 30～35℃）或 20 min（室温 20℃）后，用 1 cm 吸收皿，以底液空白为参比，在波长 500 nm 处测量吸光度
	（2）抗坏血酸还原-硫氰酸盐光度法 w（Mo）：0.1%～5.0%	试样溶解及处理同钴的测定方法（1） 分取 5.00 mL 试液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，操作如下 显色液：相继加入 5 mL 硫酸（1+1），1 mL 铜溶液（1m g/ mL），20 mL 硫氰酸盐溶液（200 g/L）及 10 mL 抗坏血酸溶液（100 g/L），加水至刻度，摇匀 底液空白：同上，但不加硫氰酸盐溶液 放置 10 min 后，用 1 cm 吸收皿，以底液空白作参比液，于波长 500 nm 处测量吸光度
Nb	氯代磺酚 S 光度法	试样溶解及处理同铁的测定方法（2）。分取 5.00 mL 试液［w（Nb）>1%时，可分取 2.00 mL］两份，分别置于 50 mL 两用瓶中，操作如下 显色液：加入 5 mL EDTA 溶液（10 g/L），25 mL 盐酸（1+1）（如试样含钒，加热煮沸），加入 5 mL 丙酮，3 mL 氯代磺酚 S 溶液（0.5 g/L），加水至刻度，摇匀 底液空白：同上，但在加入显色剂之前加几滴氟化铵溶液（300 g/L） 在室温放置 30 min 或在 50℃以上的水浴中放置 5 min，冷却，用 2 cm 吸收皿，以底液空白作参比，于波长 650 nm 处测量吸光度。如试样含钽且大于 1%时，则应在各显色液中加入等量的钽以抵消其干扰 也可采用王水溶解，硫酸冒烟的溶样方法
Ni	（1）丁二酮肟重量法 w(Ni):85.0%～99.9%	称取 1.000 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸（1+1），加热溶解，加入 10 mL 高氯酸，蒸发至冒浓烟。冷却，加水 100 mL，溶解盐类，用中速滤纸过滤，滤液接受于经校正的 500 mL 容量瓶中，用热盐酸（1+19）及热水充分洗涤沉淀及滤纸。如滤纸上的残渣较少，例如含硅小于 0.1%时，可将沉淀及滤纸弃去；如滤纸上的残渣较多，应作如下处理：将沉淀及滤纸移入铂坩埚中，在 550℃左右灼烧将滤纸灰化，冷却，加入 2 mL 高氯酸、2 mL 水及 5 mL 氢氟酸，蒸发至冒烟驱除硅，冷却，加 10 mL 水，盐类溶解后将溶液与容量瓶中的主液合并，加水至刻度，摇匀 分取 50.00 mL 或 100.00 mL 试液，置于 600 mL 烧杯中，加入 10 mL 柠檬酸三铵溶液（500 g/L）、5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），滴加氨水中和并加过量 3～5 mL，加水至约 400 mL，加热至 70℃左右，按 1 mg 镍加 0.4 mL 丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）计算，加入沉淀剂，最后加 5～10 mL 过量。充分搅拌后在冷水浴中放置 1 h。将丁二酮肟镍沉淀负压抽滤入已称至恒重的 4 号玻璃坩埚中，用冷水洗涤烧杯及沉淀（洗涤过程中勿使沉淀吸干）。将坩埚及沉淀置于烘箱中，先在 110℃烘 30 min，再升温至 140～150℃，烘至恒重。将坩埚及沉淀置于干燥器中冷却至室温后称其重量。按公式计算试样的含镍量



续表 3.2-32

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Ni	(2) 丁二酮肟分离-EDTA 滴定法 w(Ni)：85.0%～99.9%	溶样（m_0）及沉淀过程同方法（1）。用快速滤纸过滤沉淀，用水充分洗涤沉淀（约需10～15次）。弃去滤液。用热盐酸（1+2）从滤纸上溶解沉淀，溶液接受于原烧杯中，用热水充分洗涤滤纸，洗液合并于主液中。此时溶液体积约为100 mL。按试样的估计含镍量定量（V_1）加入 EDTA 溶液（c_1=0.05 mol/L），使镍（Ⅱ）完全络合并有适当过量（1 mL可络合2.934 5 mg镍）。用氨水（1+1）调节溶液的酸度至pH3左右（刚果红试纸由蓝转变为蓝紫色）。冷却，加入15 mL六亚甲基四胺溶液（200 g/L）及数滴XO指示剂溶液（1 g/L），用锌标准溶液（c_2=0.02 mol/L）滴定至溶液恰由黄色转变为紫红色。记录所消耗的毫升数V_2。按下式计算试样的镍含量 $$w(\mathrm{Ni})=\frac{(c_1V_1-c_2V_2)\times58.71\times10^{-3}}{m_0}\times100\%$$
P	正丁醇-三氯甲烷萃取光度法 w(P)：0.001%～0.05%	称取0.100 0～0.500 0 g试样，置于150 mL锥形瓶中，加适宜比例的盐酸和硝酸的混合酸，加热溶解（难溶试样可滴加氢氟酸助溶）。加5～10 mL高氯酸，加热蒸发至冒烟，使铬氧化至六价，滴加盐酸挥铬，继续冒烟，蒸至近干，冷却。加15 mL硝酸（1+1），加热溶解盐类，滴加亚硝酸钠溶液（300 g/L）还原高价铬至低价［含钨试样加6 mL柠檬酸溶液（100 g/L），钨量为10～20 mg时加9 mL，加入优级纯固体氢氧化钠至溶液呈碱性，加热使钨酸溶解，滴加硝酸（1+1）至溶液呈酸性，冷却］，移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀 移取20.00 mL试液于125 mL分液漏斗中，补加硝酸（1+1）至溶液中含8 mL硝酸（1+1）。以水稀释至约45 mL，加20 mL正丁醇－三氯甲烷混合液（1+3）、12 mL钼酸铵溶液（100 g/L）（如试液中加9 mL柠檬酸时，应加18 mL钼酸铵溶液），立即剧烈振荡1 min，待两相分层后，将有机相放入另一盛有15 mL氯化亚锡（1 g氯化亚锡溶于8 mL盐酸中，用水稀释至100 mL）的分液漏斗中，轻摇15次，待两相分层后，将水相移入2～3 cm吸收皿中，以水为参比，于波长680 nm处测量吸光度
Si	(1) 直接钼蓝光度法 w(Si)：0.05%～1.0%	称取0.100 0 g试样，置于聚四氟乙烯烧杯中，加入10 mL混合酸（盐酸+硝酸+水=27+10+60），加热溶解，稍冷，加入0.5 mL氢氟酸，少许脲及20 mL硼酸饱和溶液，冷却，放置1 min后定容于100 mL容量瓶中，摇匀。立即倒回塑料杯中存放 称取10.00 mL试液两份，分别置于100 mL容量瓶中。一份作显色溶液，另一份作底液空白，以下操作同表3.2-32纯镍中硅的测定方法（1）
	(2) 重量法 w(Si)：0.05%～4.00%	根据试样含硅量，称取2.000 0～4.000 0 g试样，置于400 mL烧杯中，加入足够量的王水溶解。含钨>0.5%的试样用硫酸脱水；含钨<0.5%的试样用高氯酸脱水 硫酸脱水法：称样量为4 g时，加150 mL硫酸（1+4）；称样量为2～3 g时加100 mL硫酸（1+4），蒸发至冒硫酸浓烟2～3 min，充分冷却，加入100 mL温度为40～50℃的热水，温热溶解盐类，加入适量纸浆，立即用中速滤纸过滤。高氯酸脱水法及沉淀操作同表3.1-1钢铁中硅的测定
Ta	结晶紫萃取光度法	试样溶解及处理同铁的测定方法（2） 分取2.00或5.00 mL试液，置于60 mL分液漏斗中，补加5或6 mL酒石酸溶液（95 g/L），再加水至总体积达10 mL，准确加入4 mL氢氟酸（3+122），2 mL结晶紫溶液（0.2 g/L），每加一种试剂后充分摇匀。加入15.00 mL苯，振摇2 min，静置分层，弃去水相，将有机相放入干燥的有塞小瓶中，加入0.5～1.0 g无水硫酸钠，摇匀吸去水分，立即用1 cm吸收皿，以苯作参比，于波长580 nm处测量有机相吸光度
Ti	二安替比林甲烷（DAM）光度法	试样溶解及处理同钴的测定方法（1）。分取5.00 mL试液两份，分别置于100 mL容量瓶中，操作如下 显色液：加入10 mL盐酸（1+1），5 mL抗坏血酸溶液（20 g/L），放置5 min后，加入10 mL DAM溶液（50 g/L），稀释至刻度，摇匀 底液空白：同上操作，但不加DAM溶液 10～20 min后，用1～5 cm吸收皿，以底液空白作参比液，于波长420 nm处测量吸光度
W	硫氰酸盐光度法 w(W)：1%～5%	试样溶解及处理同钴的测定方法（1） 分取5.00 mL试液两份，分别置于50 mL容量瓶中，操作如下 显色液：加入40 mL氯化亚锡溶液［0.5 g二氯化锡，溶于100 mL盐酸（1+1）中］，4 mL硫氰酸铵溶液（200 g/L），用吸管加入1 mL三氯化钛溶液［取1 mL三氯化钛溶液（150 g/L），用盐酸（1+3）稀释至10 mL，可加少许纯锌粒使钛还原］，每加一种试剂后充分摇匀，用氯化亚锡溶液稀释至刻度 底液空白：用氯化亚锡溶液稀释至刻度，摇匀 放置5 min后，用2 cm吸收皿，以底液空白为参比，在波长420 nm处测量吸光度
Zr	偶氮胂Ⅲ光度法 w(Zr)：0.05%～0.50%	试样溶解及处理同铁的测定方法（2） 分取10.00 mL试液，置于50 mL容量瓶中，加入25 mL硝酸，5 mL脲溶液（50 g/L），流水冷却，加入5 mL偶氮胂Ⅲ溶液（1 g/L），加水至刻度，摇匀。倒出部分溶液于3 cm吸收皿中，于留下的溶液中滴加2～3滴氟化铵溶液（300 g/L），使锆的络合物的色泽褪去作为参比液，在波长650 nm处测量吸光度



6.3 镍基合金光谱分析方法

6.3.1 纯镍中钴、铜、锰、镉、铅、锌、镁的火焰原子吸收分析法

本方法适用于纯镍中钴、铜、锰、镉、铅、锌、镁含量的同时测定，也适用于其中某一元素的单独测定。仪器参考工作条件列于表 3.2-33 中。

分析步骤：称取适量试样 [w（Cd，Co，Cu，Mn，Pb）≤0.01%，或 w（Zn）≤0.05% 时，称 5.000；其余称 2.000 g] 置于清洁且没有被腐蚀过的 500 mL 烧杯中，加适量水浸没试样，分别加入 60 mL 或 20 mL 优级纯硝酸（1 + 1），加热溶解试样，微沸驱除氮的氧化物，蒸发至稠浆状。加 20 mL 硝酸（1 + 1）和 100 mL 水，加热溶解盐类，冷却，定容于 200 mL。称取相同量不含待测元素（含量 < 0.000 1%）的纯镍，随同试样作试剂空白。

使用空气-乙炔贫燃火焰，于原子吸收分光光度计上，按表 3.2-33 所示波长，与标准溶液系列同时，以硝酸（1 + 19）调零，测量试液的吸光度，减去试样空白的吸光度，从工作曲线上查得相应元素的浓度。

钴或铜含量 > 0.25% 时，可用硝酸（1 + 10）进一步稀释试液。标准溶液的镍含量应与试液镍含量相一致。仅分析镁时，溶样后可以不蒸至稠浆状而直接定容。

表 3.2-33　火焰原子吸收法仪器参考工作条件

待测元素	测定范围（质量分数）/%	分析线 λ/nm	光谱带宽/nm	待测元素	测定范围（质量分数）/%	分析线 λ/nm	光谱带宽/nm
Cd	0.000 2 ~ 0.003	228.8	0.7	Mn	0.000 8 ~ 0.002	279.5	0.7
Co	0.001 ~ 1.00	240.7/241.2	0.1	Pb	0.001 5 ~ 0.007	217.0	0.7
Cu	0.001 ~ 0.30	324.7/327.4	0.7	Zn	0.000 8 ~ 0.008	213.9	0.1
Mg	0.000 5 ~ 0.002 0	285.3	0.7				

6.3.2 纯镍中砷、锑、铋、锡、铅的电热原子吸收分析法

本方法适用于镍中砷、锑、铋、锡、铅含量的同时测定，也适用于其中某一元素的单独测定。测定范围为：0.000 2% ~ 0.001 5%。

分析步骤：称取 0.500 0 g 试样，置于 100 mL 烧杯中，加入 12 mL 高纯硝酸（1 + 1），加热至完全溶解，微沸驱除氮的氧化物，冷却，定容于 50 mL。同时称取 0.500 0 g 高纯镍，随同试样作试剂空白。

根据仪器说明书推荐的条件及分析实验室的实践经验，对所用的原子化器和取样量（5 ~ 30 μL）选定各元素的最佳测定参数（表 3.2-34）。

表 3.2-34　电热原子吸收仪器参考工作条件

待测元素	分析线 λ/nm	光谱带宽/nm	灯电流或功率	进样量 /μL	仪器型号
As	193.7	0.7	无极放电灯 7 W	10	PE-1100
Sb	217.6	0.7	13 mA	30	HGA-500
Bi	223.1	0.2	12 mA	10	PE-1100
Sn	286.3	0.7	无极放电灯 7 W	30	PE-1100
Pb	283.3	0.7	10 mA	10	PE-1100

按预定的加热程序空烧石墨管两次。吸取预定体积的试液注入原子化器中，按程序进行原子化，记录待测元素的吸光度，每个试液测定两次，取其平均值，减去试剂空白的平均吸光度后，从工作曲线上查得相应元素的浓度。

配制试剂及分析用水均为二次蒸馏水；实验所用器皿均需用硝酸（1 + 19）充分浸泡后，以水彻底清洗。方法推荐使用热解涂层石墨管加石墨平台；测定时必须使用背景校正；采用最大功率升温、峰面积测定；除原子化气外，其他步骤的氩气流量均为 300 mL/min。

6.3.3 镍基合金中铝、钴、铁、锰、铜的原子吸收方法

本方法适用于镍基合金中铝、铅、铁、锰及铜含量的测定。

分析步骤：称取 0.100 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 混合酸（1 L 溶液中含 700 mL 盐酸及 50 mL 硝酸），加热溶解，冷却。必要时加基体改进剂或干扰抑制剂，定容于 100 mL。

按表 3.2-35 选定各元素的测定最佳参数，采用相应元素的空心阴极灯，采用空气-乙炔贫燃焰，于原子吸收分光光度计上测定其吸光度，从工作曲线上查得相应元素的浓度。测定铝时采用氧化亚氮-乙炔富燃焰，并在绘制铝的工作曲线时，须用相同量基体元素打底。

表 3.2-35　仪器参考工作条件

待测元素	测量范围（质量分数）/%	分析线 λ/nm	光谱带宽/nm	待测元素	测量范围（质量分数）/%	分析线 λ/nm	光谱带宽/nm
Al	1.0 ~ 3.0	309.3	0.2	Fe	0.1 ~ 8.0	248.3/372.0	0.2
Co	0.05 ~ 2.0	240.7/242.5	0.2	Mn	0.1 ~ 4.0	280.1/403.1	0.2
Cu	0.01 ~ 2.0	324.8	0.2				

7 钛及钛合金分析方法

钛在地壳中的储藏非常丰富，在金属元素中仅次于铝、铁、钙、钠、钾、镁而居第七位，在各种结构金属中则居第四位。但由于其熔点为 1 725℃，不易冶炼，产量不多，通常把它称为高熔点稀有轻金属。钛及钛合金是 20 世纪中叶才发展起来的工程材料，它们具有密度低、比强度高、耐高温、耐腐蚀、无磁性、线膨胀系数小和阻尼性能较好等特点，广泛应用于航空、宇航、医药、体育、电力、石化、冶金等部门。在一些合金钢及非铁金属中常加入钛作为合金成分，以达到改善材料性能的目的。

根据钛合金的组织状态，可把钛合金分为三类：α 类、β 类和 α + β 类。α 类钛合金的主要合金元素是铝、锡、锆；β 类钛合金的主要合金元素是 β 稳定元素，如钒、钼、铌、铬、锰等，有的含有少量铝或锡；α + β 类钛合金通常均含有 β 稳定元素钒，大多数含有 α 稳定元素铝。TC4（Ti - 6Al - 4V）是最常用的钛合金，具有优良的塑性，容易锻造、压延和冲压。钛合金中上述元素通常采用滴定法和光度法测定，其中的有害杂质气体元素如氧、碳、氮则采用红外线吸收等仪器分析方法。表 3.2-36 列出了钛及钛合金中常见元素的化学分析方法。



表 3.2-36　钛及钛合金化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Al	(1) CAS 光度法 w（Al）：0.01% ~ 1.0%	称取 0.100 0 g 试样置于石英烧杯中，加 10 mL 硫酸（1+4），温热溶解后，滴加硝酸使钛氧化，蒸发至冒硫酸烟，加水使盐类全部溶解。冷却至 10℃以下，加入 15 mL 铜铁试剂（60 g/L），用三氯甲烷萃取使钛、铁等与铝分离。弃去有机相，水相移入到石英烧杯中，蒸发冒硫酸烟并加硝酸氧化有机物，再蒸发至冒烟，冷却，加水溶解盐类，移入 50 mL 容量瓶定容。试样按照铝的含量进行分取，加 1 滴甲基橙指示剂，滴加氨水（1+4）至恰呈黄色，立即滴加盐酸（1+11）至复呈红色，并过量 4 mL，加 10 mL 硫脲-抗坏血酸混合液（每 100 mL 中含硫脲 2 g、抗坏血酸 0.1 g）、5 mL CAS 溶液（0.5 g/L）、10 mL 六次甲基四铵溶液（300 g/L），加水至刻度。于波长 550 nm 处测定吸光度
	(2) EDTA 滴定法 w（Al）：0.50% ~ 8.0%	称取 1.000 0 g（m）试样溶于 100 mL 盐酸（1+1），滴加硝酸使钛氧化（含钒试样不加），煮沸除去氮的氧化物，经过氢氧化钠沉淀分离后，定容到 500 mL。分取滤液 250 mL 置于 600 mL 烧杯中，加盐酸（1+1）酸化。根据试样估计含铝量加入 V_1 mL EDTA 标准溶液（0.05 mol/L，1 mL 此溶液可络合 1.349 0 mg 铝，并过量 1 mL）。加数滴二甲酚橙指示剂（1 g/L），5 mL 六次甲基四铵溶液（300 g/L），用 0.02 mol/L 锌标准溶液滴定过量的 EDTA，溶液从黄色变为红紫色为终点，所耗体积记为 V_2。按下式计算试样的铝含量 $w\text{（Al）}\% = \dfrac{(V_1 - 0.25V_2) \times 1.349\,0}{m} \times 100\%$
B	(1) 姜黄素光度法 w(B)：0.005% ~ 0.10%	称取 0.200 0 g 试样置于 250 mL 烧瓶中，加入 10 mL 氢氟酸与甲醇的混合液（15+85），装试样的烧瓶与另一连冷凝管的烧瓶相连。必要时对试样进行温热。冷却后从冷凝管的上端加入 180 mL 甲醇，向试样烧瓶中缓慢通入氨气使之呈碱性，随即滴加盐酸至恰呈酸性，并过量 0.4 mL。加入 10 g 氯化钙，进行蒸馏。用装有 5 mL 氢氧化钙悬浮液的 100 mL 铂皿收集馏出液达 75 mL，将馏出液转移到 250 mL 的容量瓶中，用水定容。分取 25.00 mL 到原来的铂皿，加 4.5 mL 氢氧化钙悬浮液，在 80℃的水浴中蒸发至干。冷却后，加入 1 mL 盐酸（1+4）溶解盐类，再加 2 mL 草酸丙酮溶液（50 g 草酸溶解于 450 mL 丙酮中）及 5 mL 姜黄素溶液（0.25 g/L 的乙醇溶液）。将溶液于（58±1）℃的水浴蒸发至干。继续保温 30 min。加 65 mL 丙酮，将溶液转移到 100 mL 容量瓶中，加水定容。用 1 cm 吸收皿，于波长 540 nm 处测量其吸光度
	(2) 次甲基蓝萃取光度法 w（B）：0.002% ~ 0.10%	称取 1.000 0 g 试样置于 150 mL 聚乙烯烧杯中，加入 30 ~ 40 mL 水、10 mL 滴氢氟酸（5+3），缓慢加热至试样完全溶解，滴加过氧化氢使钛从三价氧化到四价，定容于 100 mL。用聚乙烯移液管移取 10.00 mL 置于 250 mL 聚乙烯瓶中，加入 10 mL 水，10 mL 硫酸（1+28），混匀，放置 1 h 以上，加入 25 mL 水，10 mL 次甲基蓝溶液（0.37 g/L），25 mL 1，2-二氯乙烷，振摇 2 min，静置分层，弃去水相。用干燥的移液管移取 2.00 mL 有机相到 25 mL 干燥过的比色管中，加入 8.0 mL 1，2-二氯乙烷，混匀。将部分有机相移入 1 cm 吸收皿，以基体空白为参比，于波长 660 nm 处测量其吸光度
C	红外吸收法 w（C）：0.005% ~ 1.0%	称取 0.400 0 g 试样，置于经 1 100℃预先灼烧的陶瓷坩埚中，加入 0.4 g 纯铁和 1.5 g 钨粒助熔剂（或 W-Sn 粉）后，放到高频炉中通氧燃烧，再按仪器说明书规定程序操作。由计算机自动给出碳的含量 用此法分析碳含量时必须用相同类型的标准样品进行校准
Cl	离子选择电极法法 w（Cl）：0.001% ~ 0.50%	称取 0.200 0 g ~ 0.500 0 g 试样置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 ~ 10 mL 氢氟酸（1+4），作用缓慢时，滴加硝酸使其氧化。溶解完毕后加入 20 mL 饱和硼酸、10 mL 柠檬酸溶液（500 g/L）及 10 mL 硝酸钾溶液（100 g/L），用氢氧化钠溶液（500 g/L）中和至 pH=6，加水至 100 mL，摇匀。倒出部分溶液于干燥的 25 mL 烧杯中，放入搅拌子，插入氯离子选择电极和饱和甘汞电极，读取电位仪所示的毫伏数。由标准曲线中查得 pCl 值并换算成试样氯含量
Cr	(1) 过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w（Cr）：0.30% ~ 12.0%	称取 0.100 0 g ~ 0.500 0 g 试样置于 500 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 硫酸（1+1），加热溶解，滴加硝酸至溶液的紫色消失。加热除去氮的氧化物，冷却后，加水至约 200 mL 体积。加入 2 滴硫酸锰溶液（50 g/L）、5 mL 硝酸银溶液（10 g/L）、10 mL 过硫酸铵溶液（250 g/L），加热至出现高锰酸的红色，煮沸至冒大气泡。取下后，加入 5 mL 氯化钠溶液（100 g/L），加热煮沸至溶液红色消失，取下，以流水冷却至室温。加入 10 mL 硫酸（1+1），5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液［$c\,(Fe^{2+})$ = 0.025 mol/L］滴定至试液由桃红色恰变为黄绿色即为终点。计算铬的含量 若试样中含有钒，则在试样溶解去除氮的氧化物后，加水至约 100 mL，滴加高锰酸钾溶液（5 g/L）至溶液呈稳定的红色，放置 3 min，加入 10 mL 脲溶液（100 g/L），在摇动下滴加亚硝酸钠溶液（10 g/L）至溶液红色消失，放置 2 min。加入 5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液滴定至试液由桃红色恰变为黄绿色为终点。记下所耗标准溶液的体积。将此溶液稀释到 200 mL，余下试验同上。两次所耗的硫酸亚铁铵标准溶液体积即为滴定铬所需的滴定剂的体积，由此计算铬的含量
	(2) DPC 光度法 w（Cr）：0.01% ~ 0.10%	称取 0.500 0 g 试样置于 400 mL 烧杯中，加入约 80 mL 水及 25 mL 硫酸（1+4），温热溶解，滴加硝酸使钛氧化到四价。蒸发至冒烟，冷却后，加约 150 mL 水、2 滴高锰酸钾溶液（5 g/L），煮沸，加入 5 mL 硝酸银溶液（2 g/L）、10 mL 过硫酸铵溶液（200 g/L），煮沸 10 min，冷却后用水定容至 250 mL。分取 5.00 mL 到 50 mL 容量瓶中，加约 40 mL 水及 1 mL 二苯基羰酰二肼（DPC）溶液（5 g/L），加水稀释到刻度。用 2 cm 吸收皿，于 580 nm 波长处测量其吸光度



续表 3.2-36

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Cu	（1）DDTC-阿拉伯胶光度法 w（Cu）：0.10%～5.00%	称取 0.500 0 g 试样（含量超过 2%时减少为 0.2 g）置于 200 mL 烧杯中，加入 40 mL 硫酸（1+1），加热至试样溶解。滴加硝酸至溶液紫色消失，加热煮沸驱除氮的氧化物，冷却。转移到 250 mL 的容量瓶中，稀释到刻度，混匀。分取 5.00 mL 试液到 100 mL 容量瓶中，加水约 50 mL，加入 10 mL 柠檬酸溶液（100 g/L），10 mL 阿拉伯胶溶液（5 g/L），混匀。加入 10 mL 铜试剂（DDTC）溶液（5 g/L），用水稀释至刻度，混匀。用 3 cm 或 5 cm 的吸收皿，以空白试验溶液为参比，于波长 445 nm 处测其吸光度 若显色液中含铬超过 0.1 mg，则在参比液中加入等量的铬标准溶液作为参比液
	（2）BCO 光度法 w（Cu）：0.005%～3.00%	称取 0.100 0～0.500 0 g 试样于烧杯中，加入 15 mL 盐酸（2+1）及 1 mL HBF_4，溶解完毕后，滴加硝酸（1+1）使钛氧化，冷却后，转移到 50 mL 或 100 mL 的容量瓶中，加入 1 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L），滴加氨水至中性红指示剂恰好呈黄色，加入 5 mL 硼酸钠缓冲溶液，10 mL BCO 溶液（2 g/L），加水定容。以试剂空白为参比，在波长 610 nm 处测定其吸光度
Fe	邻二氮杂菲光度法 w（Fe）：0.020%～0.40%	称取 0.500 0～1.000 0 g 试样于 250 mL 的聚乙烯烧杯中，加入 40 mL 盐酸（1+1）、2 mL 氢氟酸，置于沸水浴中至试样全部溶解。加入 80 mL 饱和硼酸溶液，冷却，转移到 200 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度 分取 10.00～40.00 mL 试液到 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），加水至 60 mL，加入 5 mL 邻二氮杂菲溶液（2.5 g/L），混匀，加入 2 mL 酒石酸钾钠溶液（200 g/L），用乙酸铵溶液（500 g/L）调节溶液的酸度至 pH3.5～4.5，用水稀释至刻度，混匀。放置 10 min。以空白溶液为参比，用 3 cm 的吸收皿，于波长 510 nm 处测量其吸光度
H	（1）脉冲加热惰气熔融气相色谱法 w（H）= 0.001 0%～0.020%	加入 1 g 左右的锡粒于石墨坩埚中，用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）脱气两次，称取 0.150 0～0.300 0 g 试样置于石墨坩埚中，在脱气电流稍低的条件下加热将试样熔化，以氩气作载气，释放出来的混合气体经过一氧化碳吸附器（内装锰铜试剂），碳分子筛色谱柱分离，最后经过热导检测器。由于氮和氢的热导系数不同，引起热导池钨丝阻值的变化，转化成电信号输出，经放大后，由积分仪积分或用电脑计算氢的含量 分析用的试样应用专用的的锉刀慢慢锉其表面，然后用四氯化碳（或丙酮）仔细清洗，吹干后备用
	（2）脉冲加热-惰气熔融红外吸收法 w（H）：0.000 1%～0.050%	加入 1 g 左右的锡粒于石墨坩埚中，用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）脱气两次，称取 0.150 0 g～0.300 0 g 试样置于石墨坩埚中，在脱气电流稍低的条件下加热将试样熔化，以氮气（或氩气）作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。气体导入红外线检测器进行测定，测出水气进入红外吸收器后能量的变化值，由此可计算出水的含量，再由电脑换算成氢的含量，最后显示结果 分析用试样的准备同上 但用此法分析氢含量时必须用相同类型的标准样品进行校准
Mg	兴多偶氮氯膦Ⅰ光度法 w（Mg）：0.01%～0.10%	称取 0.500 0 g 试样置于 300 mL 锥形瓶中，加入 40 mL 硫酸（1+4），加热溶解，滴加硝酸使钛氧化，加热蒸发至冒硫酸烟，冷却后，加水至约 50 mL，煮沸约 10 min，冷却至 10℃以下，移入到分液漏斗中，加入 10 mL 10℃以下的铜铁试剂（90 g/L），摇动片刻使沉淀凝聚后用 90 mL 三氯甲烷萃取。分层后弃去有机相，再加 50 mL 三氯甲烷萃取 1 次，分层并弃去有机相。加入 10 mL 铜铁试剂验证钛是否分离完全。最后相继用 25 mL 三氯甲烷萃取至有机相呈无色。弃去有机相。将水相转移到烧杯中，蒸发至冒硫酸烟并加硝酸破坏有机物，待有机物全部破坏后将溶液用水定容到 100 mL。分取 5.00 mL 置于 50 mL 容量瓶中，用氢氧化钠溶液（50 g/L）中和至甲基红恰呈黄色，随即依次加入 5 mL 硼砂缓冲溶液（pH10）、3 mL 三羟乙基胺（1+2）、2 mL 1，10-二氮菲溶液（4 g/L）、1 mL 酒石酸钾钠溶液（50 g/L）、10 mL 兴多偶氮氯膦Ⅰ（0.25 g/L），加水稀释到刻度。用 1 cm 吸收皿，于波长 580 nm 处测量其吸光度
Mn	高碘酸盐光度法 w（Mn）：0.30%～3.00%	称取 0.500 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加 40 mL 硫酸（1+1），盖上表面皿，加热溶解完全，滴加硝酸至溶液紫色消失。冷却后，转移到 250 mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。移取 10.00 mL 到 100 mL 烧杯中，补加 8～9 mL 硫酸（1+1），加水 20 mL，加入 0.500 0 g 高碘酸钾，盖上表面皿，低温加热至沸，继续煮沸 5 min，冷却后，转移到 100 mL 的容量瓶中，定容，混匀。移取部分溶液于 3 cm 的吸收皿中，于 530 nm 处测量其吸光度
Mo	硫氰酸盐光度法 w（Mo）：0.10%～12.0%	称取 0.200 0～0.500 0 g 试样于 150 mL 烧杯中，加入 40 mL 硫酸（1+1）。缓慢加热使试样全部溶解，滴加硝酸至紫色消失，煮沸除去氮的氧化物，冷却后，转移到 250 mL 容量瓶，用水定容，混匀。分取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中，加水 50 mL，加入 20 mL 硫酸（1+1），冷却，加入 4 mL 硫氰酸钾溶液（500 g/L）、1 mL 硫酸铜溶液（10 g/L）、10 mL 硫脲溶液（100 g/L），每加入一种试剂均需混匀，用水稀释至刻度，混匀，放置 20 min。将部分溶液移入到 1 cm 吸收皿中，于波长 465 nm 处测量其吸光度
N	（1）蒸馏分离-纳氏试剂光度法 w（N）：0.008%～0.10%	根据不同的含量，称取相应的试样量（一般为 0.500 0 g）。将所称试样置于 100 mL 聚乙烯烧杯中，加水 15 mL，滴加氢氟酸至剧烈反应停止，再加 4 mL 氢氟酸使试样全部溶解。随同试样做空白试验 取 100 mL 容量瓶，加 10 mL 硫酸（0.01 mol/L），置于冷凝管下端，使冷凝管下端伸入吸收液内。经漏斗向蒸馏瓶内加入 25 mL 氢氧化钠溶液（500 g/L）。然后缓慢地加入试样溶液，并用水冲洗锥形瓶和漏斗。加盖塞子，通电加热蒸馏，待蒸出液达 80 mL，降低吸收瓶，使冷凝管下端离开液面，再继续蒸馏 30 s，



续表 3.2-36

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
N	(1) 蒸馏分离-纳氏试剂光度法 w(N)：0.008%～0.10%	用少量水冲洗冷凝管下端。断电，停止蒸馏。放出废液。取下吸收瓶，用水定容。分取 10.00 mL 试液到 100 mL 容量瓶中，加入 4 mL 纳氏试剂，以水稀释至刻度。用 2 cm 的吸收皿，于波长 420 nm 处测量其吸光度 此法要求在无氮化物，特别是无硝酸污染的实验室中进行，并且所使用的水也应为无氨的去离子水 纳氏试剂的配制：称取 150 g 氢氧化钾（优级纯）置于 1000 mL 烧杯中，加入 700 mL 水溶解，冷却。称取 40 g 碘化钾置于 250 mL 烧杯中，加 200 mL 水、50 g 碘化汞，搅拌溶解。将两种溶液合并于 1 000 mL 的容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀，贮存于棕色瓶中。静置，使沉淀物沉降，使用上层澄清溶液
	(2) 脉冲加热-惰气熔融热导法 w(N)：0.007%～0.11%	称取 0.100 0～0.140 0 g 试样置于镍篮中投入到石墨坩埚，用脉冲加热的方法（2 000℃以上）将试样熔化，以氦气作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。二氧化碳和水被碱石棉和无水高氯酸镁吸收去除，以防止干扰热导检测器。使气体经过热导检测器。由于氮和氦的热导系数不同，引起热导池钨丝阻值的变化，转化成电信号输出，经放大后，由积分仪积分或用电脑计算出氮的含量 试样用过氧化氢和氢氟酸混合液（3+1）进行表面处理，用水冲洗后再用丙酮清洗，吹干待用。镍篮用混合酸（75 mL 乙酸+25 mL 硝酸+2 mL 盐酸）进行处理 用此法分析氮含量时必须用相同类型的标准样品进行校准
Nb	(1) 5-Br-PADAP 光度法 w(Nb)：0.20%～3.00%	称取 0.050 0～0.100 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 10 mL 硫酸（1+2），加热溶解，滴加硝酸至溶液的紫色消失，继续加热蒸发至刚冒硫酸烟，冷却后，加水至约 30 mL，混匀，冷却。转移到已加入50 mL酒石酸溶液（240 g/L）的 200 mL 容量瓶中，以水定容，混匀。分取 5.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 酒石酸溶液（60 g/L），混匀。滴加 1 滴对硝基酚溶液（1 g/L），滴加氨水（1+1）至溶液恰变为黄色，再滴加硫酸（5+95）至溶液黄色恰好消失。加入 2 mL EDTA 溶液（50 g/L）、3 mL 硫酸（5+95），加水至约 40 mL，准确加入 5.00 mL 5-Br-PADAP 乙醇溶液（0.3 g/L 乙醇），用水稀释至刻度，混匀。将容量瓶置于沸水浴中加热 10 min，取出，流水冷却。用 1 cm 吸收皿，于波长 610 nm 处测量其吸光度
	(2) 氯磺苯酚 S 光度法 w(Nb) < 2.50%	称取 0.100 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加入 15 mL 硫酸（1+1），加热溶解，滴加硝酸至溶液的紫色消失，继续加热蒸发至冒硫酸烟约 30 s，冷却后，加入 20 mL 酒石酸溶液（300 g/L），煮沸，冷却后，以水定容到 100 mL 容量瓶中，混匀。分取 2.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，加入 2 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L）、10 mL 盐酸（1+1）、1 mL EDTA 溶液（50 g/L）及 3 mL 丙酮，每加一种试剂均应摇匀，再加 2 mL 氯磺苯酚 S 溶液（1 g/L），加水稀释至刻度，混匀。将容量瓶置于 50～80℃的水浴中加热 5～10 min，取出，流水冷却至室温。用 2 cm 吸收皿于波长 650 nm 处测量其吸光度
Ni	(1) 丁二酮肟光度法 w(Ni)：0.20%～2.00%	称取 0.500 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加入 40 mL 硫酸（1+1），加热溶解，滴加硝酸至溶液的紫色消失，继续加热煮沸除去氮的氧化物，冷却后，以水定容到 250 mL 容量瓶中，混匀。分取 10.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 柠檬酸溶液（200 g/L），加水至约 50 mL 体积，加入 2 mL 饱和溴水，混匀，放置 3 min，滴加氨水至溴水的黄色消失并过量 2 mL，冷却至室温。加入 2.5 mL 丁二酮肟乙醇溶液（2 g/L），用水稀释至刻度，混匀。放置 15 min。用 1 cm 吸收皿于波长 540 nm 处测量其吸光度
	(2) 丁二酮肟重量法 w(Ni)：0.5%～5.0%	称取 0.500 0～1.000 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加入 40 mL 硫酸（1+4）及 0.5 mL 氟硼酸，温热溶解，滴加硝酸至溶液的紫色消失，煮沸 2～3 min，冷却后，加水约 150 mL，加入 25～50 mL 柠檬酸溶液（300 g/L），加氨水中和并过量 2 mL，加热到 60℃，加入丁二酮肟乙醇溶液（1 g/L）（按每 10 mg 镍加入5 mL并过量 10 mL）。在此温度保持约 30 min，冷却到室温，过滤到已知质量的烧结玻璃坩埚中，用水洗涤烧杯及沉淀。在 150℃烘干沉淀并冷却，称重。所得沉淀质量乘以系数 0.203 2 即为镍的质量，由此计算镍的含量
O	(1) 脉冲加热惰气熔融库仑滴定法 w(O)：0.04%～0.50%	石墨坩埚中用低压大电流脉冲加热的方法（2 500℃以上）脱气两次，称取 0.050 0 g～0.100 0 g 试样装入镍篮（或镍囊）中，从加样口放入石墨坩埚中，在脱气电流稍低的条件下加热将试样熔化，以氩气作载气，把释放出来的氢、一氧化碳、氮带入已加热的稀土氧化铜转化管，一氧化碳转化为二氧化碳，氢气转化为水。水被无水高氯酸镁吸收去除。剩余气体被 pH9.5 左右的高氯酸钡溶液吸收，使溶液中的 pH 值降低。通过电解产生所需当量的碱，使溶液的 pH 值恢复到原给定值。根据电解所消耗电量的脉冲记数计算氧量 分析用的试样须用专用锉刀慢慢锉其表面，剪成合适的尺寸后，用钛专用清洗液［硝酸（1+8）与氢氟酸（1+23）等体积混合］清洗，再用四氯化碳（或丙酮）仔细清洗，晾干后备用 镍篮（或镍囊）用（75 mL 乙酸+25 mL 硝酸+2 mL 盐酸）清洗，再用四氯化碳（或丙酮）仔细清洗，晾干后备用
	(2) 脉冲加热-惰气熔融红外吸收法 w(O)：0.04%～0.30%	在石墨坩埚中加入一定量的石墨（0.1～1.0 g），脱气两次，称取 0.100 0～0.140 0 g 试样装入镍篮（或镍囊）中，其余操作同氢的红外线吸收法，最后由电脑显示氧的结果 此法分析氧含量时必须用相同类型的标样进行校准 分析用试样和镍篮（或镍囊）的准备和清洗处理同上
Pd	氯化亚锡-碘化钾光度法 w(Pd)：0.10%～0.50%	称取 0.200 0 g 试样置于 50 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸（1+1）、8 滴氢氟酸，盖上表面皿，低温加热溶解，反应停止后，滴加硝酸至溶液的紫色消失并过量 1～2 滴，煮沸至试样全部溶解，冷却。补加盐酸（1+1）至总体积为 20 mL，转移到 100 mL 容量瓶中，以水定容，混匀。分取 5.00 mL 试液于 25 mL 容量瓶中，加入 1.5 mL 氯化亚锡溶液（300 g/L）、10 mL 丙酮，混匀。加入 7 mL 碘化钾（500 g/L），用水稀释至刻度，混匀。放置 20 min。用 1 cm 吸收皿于波长 595 nm 处测量其吸光度

续表 3.2-36

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Si	(1) 氢氟酸处理-硅钼蓝光度法 w(Si): 0.010% ~ 0.060%	称取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 聚乙烯烧杯中（带盖），加 40 mL 水，缓慢滴入 4.0 mL 氢氟酸，待试样全部溶解后，加入 100 mL 水、5 g 硼酸，摇动使其溶解，在摇动下滴加高锰酸钾溶液（50 g/L）至溶液无色，再滴加高锰酸钾至微红色并过量 1 滴，盖严杯盖，置于沸水浴中加热 1.5 h。取下杯子，冷却到 20 ~ 30℃，用氨水（1+10）和硫酸（0.5 mol/L）调节至 pH1.3 ~ 1.5，加入 7 mL 钼酸铵溶液（100 g/L），混匀，放置 20 min。加入 7 mL 酒石酸溶液（500 g/L），混匀，立即加入 5 mL 还原剂溶液，混匀，将溶液连同沉淀移入 200 mL 的容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，放置 30 min。用 9 cm 的定量滤纸干过滤，取后半段的滤液，用 3 cm 的吸收皿，于波长 700 nm 处测其吸光度 还原剂溶液：称取 0.500 0 g 1-氨基-2-萘酚-4-磺酸及 10 g 无水亚硫酸钠于 250 mL 烧杯中，加 100 mL 水溶解，加入 1 mL 冰乙酸，用水稀释到 200 mL。有效期为 1 周
	(2) 重量法 w(Si): 0.05% ~ 5.0%	根据硅的含量，称取 0.500 0 ~ 0.200 0 g 试样，置于 400 mL 石英烧杯中，加入 50 ~ 15 g 硫酸氢钠，以硼玻璃的表面皿盖严烧杯并直接加热。冷却，加入 40 ~ 100 mL 硫酸（1+1）酸化溶液。加热使熔块溶解。蒸发并冒烟，保持 5 min，冷却，以冷水冲洗表面皿及烧杯的内壁，用热水稀释至约 300 mL，过滤并将硅酸沉淀完全转移至滤纸中。用热的盐酸（5+95）洗涤滤纸及沉淀 2 次，再用热水洗涤至少 10 次以保证洗净钠盐。将沉淀及滤纸转移到铂坩埚中，在高温炉中低温灰化后升温到 1 100℃灼烧 15 ~ 20 min。取出后在干燥器中冷却并称至恒重。滴加硫酸（1+1）使残渣湿润，加 10 mL 氢氟酸，缓慢蒸发至干并移入到高温炉中，在 1 100℃灼烧 15 min，称重。氢氟酸处理前后两次质量之差为二氧化硅的质量。扣除试剂空白后的质量再乘以系数 0.467 5 即得到硅的质量
Sn	铁粉还原-碘酸钾滴定法 w(Sn): 1.0% ~ 12.0%	称取 0.500 0 g 试样置于 500 mL 锥形瓶中，加入 20 mL 硫酸（1+1）、5 mL 氟硼酸（≥40%），加热溶解，滴加过氧化氢至溶液的紫色消失。加入 50 mL 盐酸，加水至约 150 mL 体积。加入 2 g 还原铁粉，用盖氏漏斗将锥形瓶盖紧，向盖氏漏斗中加入碳酸氢钠饱和溶液，缓慢加热至大部分铁粉溶解，煮沸至溶液澄清并冒大气泡。取下，流水冷却至室温。在冷却过程中盖氏漏斗应随时添加碳酸氢钠饱和溶液至漏斗容积的 2/3 处。取下盖氏漏斗，向锥形瓶中迅速加入 5 mL 淀粉溶液（5 g/L）、5 mL 碘化钾溶液（200 g/L），用碘酸钾标准溶液 [c(1/6KIO_3) = 0.02 mol/L] 滴定至溶液恰好呈蓝色为终点。按滴定度计算试样锡含量
V	(1) 硫酸亚铁铵滴定法 w(V): 1.00% ~ 15.0%	称取 0.100 0 ~ 0.500 0 g 试样置于 300 mL 锥形瓶中，加入 25 mL 硫酸（1+1），加热溶解，滴加硝酸至溶液的紫色消失。加热除去氮的氧化物，冷却后，加水至约 100 mL 体积。滴加高锰酸钾溶液（5 g/L）至溶液呈稳定的红色，放置 3 min，加入 10 mL 脲溶液（100 g/L），在摇动下滴加亚硝酸钠溶液（10 g/L）至溶液红色消失，放置 2 min。加入 5 滴 N-苯基邻氨基苯甲酸溶液（2 g/L），用硫酸亚铁铵标准溶液 [c(Fe^{2+}) = 0.025 mol/L] 滴定至试液由桃红色恰变为黄绿色为终点。计算钒的含量
	(2) 过氧化氢光度法 w(V): 0.1% ~ 1.00%	称取 0.100 0 g 试样置于 50 mL 烧杯中，加入 3 ~ 5 mL 硝酸（1+1），温热溶解，蒸发至近干。加 8 mL 硝酸（1+1），盐类溶解后转移到 25 mL 的容量瓶中，用水洗涤烧杯，并入到量瓶中，加水至约 24 mL，摇匀，加入 0.5 mL 过氧化氢（1+9），加水稀释至刻度，混匀。以不加过氧化氢的底液作为参比，用 3 cm 的吸收皿，于波长 450 nm 处测量其吸光度 本方法适用于含 Ag-Cu-V10-0.2 钛合金的分析
Zr	EDTA 络合滴定法 w(Zr): 0.50% ~ 12.0%	视不同锆含量，称取 0.100 0 ~ 0.500 0 g 试样于 300 mL 烧杯中，加入 30 mL 盐酸（1+1），与瓶口盖上小漏斗，低温加热溶解，在溶解过程中不断补充盐酸，使试液保持 30 mL 的体积，至试样全部溶解。滴加过氧化氢至溶液的紫色消失，用水吹洗瓶壁，煮沸除去过氧化氢。加水稀释至 150 mL，加入 10 mL 盐酸羟胺（100 g/L），加热煮沸 2 min，取下，滴加 5 滴二甲酚橙溶液（2 g/L），趁热用 EDTA 标准溶液（[c(EDTA) = 0.005 mol/L] 滴定至溶液由红色恰变为黄色作为终点。计算锆的含量 若试样中含铌，为防止铌的共存使滴定终点产生反复现象，则应持续加热滴定至终点的颜色不变为止

8 银及银合金分析方法

银是一种白色贵重金属，在自然界中含量很少，其熔点为 960.5℃，具有导热、导电性强，延展性好，膨胀系数低等特性。主要用于制造电子工业和发电设备的零件、照相材料、实验仪器和工具、医疗用具、银币装饰品以及配制合金等。以银为主的合金材料有银铂、银钯铜、银金、银锆铈、银铜、银铜钒、银镉、银镁、银镁镍合金以及以银、铜、锌、镉、镍、磷为主要合金成分的银基焊料等。银及银合金常用的分析方法有重量法、滴定法、光度法、原子吸收光谱法和原子发射光谱法等。

8.1 银及银合金化学分析方法

银及银合金的分析除需测定各有关合金元素外，还需测定多种杂质元素。银及银合金中常见元素的化学分析方法列于表 3.2-37。



表 3.2-37　银及银合金的化学分析方法

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
Ag	(1) 氯化银沉淀-原子吸收补正测定法 w（Ag）：99.850%～99.980%	分别称取 1.000 0 g 银试样和银标准样品，置于 200 mL 磨口瓶中，加入 10 mL 硝酸（1+1），温热溶解后冷却。准确加入 100.00 mL 氯化钠标准溶液，盖上瓶塞，振荡 4 min，轻摇磨口瓶，使瓶壁上的氯化银降至瓶底。静置 10 min。用原子吸收测定溶液中未生成沉淀的残余银离子浓度。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收波长 328.1 nm 处，以水调零，与标准溶液系列平行测量吸光度。试样中银的含量为银标样的均值，减去试液体积乘工作曲线上查得的银标准样品平均银浓度与试液银浓度之差后，再除以称样量
	(2) 氯化银沉淀重量法 w（Ag）：>10%	称取 1.000 0 g 试样，置于 250 mL 烧杯中，加入 10 mL 硝酸（1+1），温热溶解后煮沸除去氮的氧化物，冷却，以水冲洗烧杯内壁及表面皿，加水稀释至约 50 mL，边搅拌边滴加 20 mL 盐酸（1+9），使氯化银定量沉淀，将烧杯移至避光阴暗处静置 2 h，将沉淀滤入已知质量的玻璃砂芯坩埚中，先后用硝酸（1+99）及水洗涤沉淀，将坩埚及沉淀置于烘箱中，在 110℃烘 2 h，移至干燥器中冷却并称至恒重。氯化银沉淀的质量乘以 0.752 6 即得银的质量，并依此算出试样中银的含量
	(3) 控制阴极电位电解法 w（Ag）：99.9%～99.99%	称取 0.500 0 g 试样，置于 250 mL 烧瓶中，加入 10 mL 硝酸（1+1），温热溶解后蒸至恰干。加 100 mL 去离子水，0.5 mL 乳酸，搅匀使盐类溶解，滴加氨水至 pH=5～6，加入 5 mL 乙醇。在控制阴极电位电解仪上进行电解。用已知质量的铂电极作阴极，饱和甘汞电极［硝酸铵溶液（500 g/L）作盐桥］作为参比电极，铂丝作阳极，边搅拌边电解。电解开始时电位控制在 +0.6 V，并逐渐依逆时针方向转动电位控制盘，直至最后到 +0.09 V 为止，并继续电解 10 min，电解过程中电流始终保持在 0.1 A 左右。电解结束时，将阳极升高离开电解液，与此同时用水冲洗电极，取下电极，浸入乙醇中，随即用电吹风吹干，称重 用原子吸收光谱法补正残余的银。将所测得的残留银量与主量的银量相加，即得试样中的总银量
	(4) 电位滴定法 w（Ag）：50%～90%	称取 0.100 0～0.200 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 3 mL 硝酸，盖上表面皿，低温加热至完全溶解。蒸发至湿盐状，冷却。吹洗表面皿及杯壁，加 20 mL 硝酸（2+98）。于试液中插入银指示电极，以银-碘化银为参比电极，开动电磁搅拌器，用氯化钠标准溶液（c=0.020 mol/L）滴定至所确定的终点电位，根据理论值计算结果
Al	CAS 光度法 w（Al）：0.5%～1.2%	称取 0.100 0 g 试样，置于 100 mL 两用瓶中，加入 10 mL 硝酸（1+1），加热溶解完全后冷却至室温，加去离子水定容。分取 2.00～5.00 mL 试液（使铝量<30 μg）置于 50 mL 容量瓶中，各加入 5 mL 硝酸（5+95），5 mL Zn-EDTA 溶液（0.04 mol/L），5 mL 六亚甲基四胺溶液（400 g/L），摇匀，立即加入 2 mL CAS 溶液（1 g/L），加水至刻度，摇匀。以试剂空白为参比，用 1 cm 吸收皿，于波长 545 nm 处测定吸光度
Au	分金称重法 w（Au）>0.000 5%	称取 0.200 0 g 试样，辗成薄片（厚度约为 0.25 mm），置于 50 mL 瓷坩埚中，加入 10 mL 热硝酸（1+7），低温加热至完全溶解，将溶液倾出，再加入 5 mL 硝酸（1+1），加热近沸约 2～10 min。倾出溶液，用温热的蒸馏水洗涤 3 次，将坩埚蒸干后高温灼烧，黑色的无定形金变成亮黄色的纯金，在干燥器中冷却至室温，称重，计算试样中的金含量
Bi	二甲氧马钱子碱光度法 w（Bi）：0.000 2%～0.001%	称取 1.000 0～2.000 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，溶于 10 mL 硝酸（1+1），加水至约 100 mL，加 3 mL 硫酸高铁铵（2 mgFe^{3+}/mL），加氨水过量约 3 mL，微沸使沉淀凝聚，过滤，以氨水（1+20）洗沉淀 4～5 次。用水洗 2～3 次，用 10 mL 热硫酸（1+3）将沉淀溶解并接受于原烧杯中，以少量水洗净滤纸。于溶液中相继加入 3 mL 抗坏血酸溶液（50 g/L），4 mL 酒石酸（200 g/L），5 mL 硫脲溶液（100 g/L），4 mL 碘化钾溶液（200 g/L）及 4 mL 二甲氧马钱子碱溶液（10 g/L），将溶液移入分液漏斗中，溶液体积保持在 40 mL 左右，准确加入 10 mL 三氯甲烷，萃取 1 min，静置分层。有机相通过干燥的脱脂棉滤入适当的液槽中，以试剂空白为参比，在波长 460 nm 处测定吸光度。工作曲线直接用铋标准溶液（0～40 μg）若干份，各加 10 mL硫酸（1+3）及 3 mL 硫酸高铁铵，按上述方法萃取后绘制
Cd	(1) DDTC 沉淀分离-EDTA 滴定法 w（Cd）：3%～25%	将电解铜后的溶液蒸发至冒硫酸烟，冷却加水至约 250 mL，加入 15 mL 酒石酸溶液（300 g/L），用氢氧化钠溶液（200 g/L）中和至甲基红恰呈黄色（不要过量）。加入 10 mL 氰化钾溶液（100 g/L），75 mL Na-DDTC溶液（20 g/L），充分搅拌，静置 30 min。过滤，用洗液［每升溶液中含 20 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），10 mL 氰化钾溶液（100 g/L）和 10 mL Na-DDTC 溶液（20 g/L）］，充分洗涤烧杯及沉淀，将沉淀溶于 25 mL 盐酸中，定容至 250 mL 容量瓶中。分取部分试液（镉<100 mg）置于 400 mL 烧杯中，加 50 mL 水、10 mL 氟化钠溶液（100 g/L）、10 mL 抗坏血酸溶液（50 g/L），用滴定管预加 20 mL EDTA 标准溶液（c=0.02 mol/L），加入六亚甲基四胺溶液（300 g/L）至刚果红试纸呈紫红色，再加过量 15 mL，加入 1～2 滴 XO 指示剂（1 g/L），继续用上述 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为纯黄色为终点
	(2) 控制电位电解重量法 w（Cd）：3%～25%	滴加氢氧化钠溶液（200 g/L）于电解铜后的试液中，至有沉淀析出为止，再滴加乙酸（1+3）至沉淀恰好溶解，此时 pH 应不大于 6.0。利用电解铜后的镀铜铂电极为阴极，饱和甘汞电极为参比电极，打开电动搅拌器进行电解，电解过程中电流始终保持 0.1 A。当阴极电位升至 −0.90 V 时，洗涤表面皿与烧杯内壁，当阴极电位升至 −0.96 V 时，加入 10 mL 乙酸钠溶液（100 g/L），继续电解 15 min。从电解仪上迅速取下电极，用水冲洗，浸入乙醇中，随即用电吹风吹干，称重。阴极两次质量之差即为镉的质量
Cu	(1) 电解重量法 w（Cu）>7%	称取 1.000 0 g 试样，按氯化银沉淀重量法，操作至氯化银沉淀完毕，如不要求测银，可用滤纸过滤氯化银沉淀，滤液接于 250 mL 高型电解用烧杯中。加入 10 mL 硫酸（1+1），蒸发至冒白烟，冷却，加水溶解盐类，加入 2 g 硝酸铵，加水稀释至溶液恰能浸没铂电极。以下详见铜及铜合金中铜的测定（1）



续表 3.2-37

测定元素	分析方法及测定范围	方 法 提 要
Cu	(2) 碘化钾-硫代硫酸钠滴定法 w(Cu) >7%	称取 0.100 0 g 试样于 250 mL 烧杯中，加入 2 mL 硝酸（1+1），温热溶解蒸发至近干，稍冷，每次加 5 mL 盐酸，蒸发至近干 3 次，以驱尽硝酸。加入 4 mL 硝酸（1+1）及水 100 mL 煮沸并保持微沸 15 min，取下，陈化 4 h，用慢速滤纸过滤于 400 mL 烧杯，用盐酸（1+99）洗涤烧杯及沉淀各 7~8 次，蒸发滤液至近干，加水 20 mL，滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）至有沉淀析出，再滴加盐酸（1+1）至沉淀恰好溶解并过量 2~3 滴，加入 2 g 乙酸钠，5 mL 冰乙酸，4 g 碘化钾，摇匀，随即用硫代硫酸钠溶液（c=0.02 mol/L）滴定至溶液呈淡黄色，加 5 mL 淀粉溶液（5 g/L）及 10 mL 硫氰酸铵溶液（100 g/L），继续测定至蓝色消失为终点。根据滴定度计算试样中的铜含量
	(3) BCO 光度法 w（Cu）>0.001%	称取 0.100 0 g 试样于 250 mL 烧杯中，加入 2 mL 硝酸（1+1），温热溶解后蒸发至近干，用 5 mL 盐酸（1+1）驱赶硝酸三次，并沉淀氯化银，滤液定容为 200 mL。分取部分试液（铜量为 20~400 μg），置于 50 mL 容量瓶中，加 20 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L），滴加氨水（1+1）至中性红指示剂恰呈黄色，加5 mL硼酸钠缓冲溶液，摇匀，加 5 mL BCO 溶液（2 g/L），加水至刻度。以试剂空白为参比，用 5 cm 吸收皿，在波长 600 nm 处测其吸光度
Fe	邻二氮杂菲光度法 w（Fe）>0.000 5%	称取 1.000 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，加 5 mL 硝酸（1+1），温热溶解并煮沸驱除氮的氧化物，加水约 30 mL，加入 4 mL 盐酸（1+1）沉淀银。温热使沉淀凝聚，冷至室温，用慢速滤纸过滤，用盐酸(1+99)洗烧杯及沉淀 4~5 次。将滤液蒸发至近干。沿烧杯内壁加入 2 mL 盐酸（1+1）温热溶解盐类。取下，加 2 mL EDTA 溶液（50 g/L）、2 mL 盐酸羟胺溶液（200 g/L），用氨水（1+2）中和后加入 5 mL 乙酸钠-乙酸缓冲溶液（pH=5.7），加热至沸，加入 2 mL 硫脲溶液（50 g/L），随即加入 4 mL 邻二氮杂菲溶液(2.5 g/L)，移入 25 mL 容量瓶中，以水定容。以试剂空白为参比，用 2~5 cm 吸收皿，于波长 510 nm 处测定吸光度
In	EDTA 返滴定法 w(In)：8%~18%	称取 0.100 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中。加 5 mL 硝酸，加热溶解完全后蒸发至近干。加 50 mL 水，加 25.00 mL EDTA 溶液（0.02 mol/L）。用氨水或硝酸（1+1）调节 pH=2~2.5。加 5 mL 六亚甲基四胺溶液(200 g/L)，滴加 8 滴 XO 指示剂（1 g/L），用铅标准溶液（0.02 mol/L）滴定至溶液由黄绿色变为紫色为第一终点 向该溶液中加 20 mL 硫脲溶液（100 g/L），5 mL 抗坏血酸溶液（50 g/L），5 滴邻二氮杂菲溶液（2 g/L 乙醇溶液），搅匀，放置 10 min。用铅标准溶液（0.02 mol/L）滴定至溶液由黄色变为红色为第二终点，$I_n=\frac{T(V_0-V_1-V_2)}{W}\times 100\%$
Mg	DDTC 沉淀分离-EDTA 滴定法 w(Mg)：0.2~5%	称取 1.000 0 g 试样置于 125 mL 锥形瓶中，加 2 mL 硝酸（1+1），温热溶解后，加入 1 mL 高氯酸，蒸发至冒浓烟，稍冷，加 30 mL 水。滴加氨水至刚果红试纸呈蓝紫色。加水至约 40 mL，加 10 mL DDTC 溶液(200 g/L)，摇匀后用慢速滤纸过滤，滤液接于 250 mL 锥形瓶中，用水冲洗锥形瓶及沉淀，在滤液中加入少量抗坏血酸，10 mL 三乙醇胺（1+2）及 20 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液（pH=10），摇匀，用铬黑 T 作指示剂，以 EDTA 标准溶液（c=0.01 mol/L）滴定至溶液由紫红色转为纯蓝色为终点
Mn	(1) 氧化还原滴定法 w（Mn）>0.2%	将电解银后的试液加热煮沸，电解银时阳极上如有沉淀物，可滴加过氧化氢使其溶解在溶液中，加入 5 mL硝酸及 12 mL 磷酸，蒸至冒磷酸烟，溶液中出现紫色。稍冷片刻，加入 2~3 g 硝酸铵，不断摇动溶液，驱赶生成的氮的氧化物，冷至 50℃左右，加入 30 mL 硫酸（1+4），1~2 滴邻苯氨基苯甲酸指示剂(2 g/L)，随即用硫酸亚铁铵标准溶液（0.025 mol/L）滴至亮绿色为终点
	(2) 过硫酸铵氧化光度法 w（Mn）：0.1%~5%	称取 1.000 0 g 试样于 50 mL 两用瓶中，加入 2 mL 硝酸（1+1），温热溶解后驱除黄烟，定容为 50 mL。分取部分试液（锰量=0.05~0.5 mg）置于 100 mL 两用瓶中，加水至体积约为 30 mL，加入 20 mL 定锰混合酸（每升含 25 mL 硫酸、30 mL 磷酸及 50 mL 硝酸）。加热至近沸，加入 10 mL 过硫酸铵溶液（200 g/L），小心加热微沸约 30 s，冷却，加水定容，以试剂空白为参比，用 5 cm 吸收皿，于波长 530 nm 处测定吸光度
Ni	(1) EDTA 返滴定法 w（Ni）>2%	将电解银、铜后的试液（定容分取或作全量）移入 600 mL 烧杯中，加 200 mL 水与适量的六亚甲基四胺，调节 pH=7~8，温热至 70℃，滴加 15 mL 丁二酮肟溶液（10 g/L），剧烈振动试液。冷至室温后，沉淀用中速滤纸过滤，并用水洗涤 3~4 次，将滤纸连同沉淀一起移入 250 mL 烧杯中。滴加盐酸（1+3）使沉淀溶解。加入 10 mL 氟化钠溶液（4 g/L），从滴定管中加 25.00~30.00 mL EDTA 溶液（0.02 mol/L），加水至 100 mL，用六亚甲基四胺调 pH=5.0~5.5，加入 1~2 滴 XO 指示剂（1 g/L），用锌标准溶液（c=0.02 mol/L)滴定至溶液由黄色转为红色为终点
	(2) 丁二酮肟光度法 w(Ni)：0.1%~1.5%	称取 1.000 0 g 试样，按氯化银沉淀重量法操作至氯化银沉淀，过滤后的溶液蒸发至 70 mL 左右，冷却定容为 100 mL。分取部分试液（镍量=10~400 μg）。加 5 mL 柠檬酸铵溶液（500 g/L）及 10 mL 碘溶液(0.05 mol/L)，加水至刻度，空白液用 20 mL 氨水（1+1）代替丁二酮肟溶液，其他操作相同。以试剂空白为参比，于波长 530 nm 处测定吸光度
P	磷钒钼黄光度法 w(P) >2%	称取 0.500 0 g 试样于 100 mL 两用瓶中，加入 25 mL 硝酸（2+3），温热溶解，微沸 2~3 min，冷却，加水定容至 100 mL。分取 10.00 mL 试液两份，分别置于 100 mL 两用瓶中，各加 20 mL 硝酸（1+5），加热煮沸，加入 2 mL 高锰酸钾溶液（10 g/L），在保持微沸的情况下，加几滴过氧化氢，使锰（Ⅶ）还原，加入 1 mL 钒酸铵溶液（2.5 g/L），煮沸分解多余的过氧化氢（此时溶液呈浅蓝色），冷却至室温。在一份溶液中加 20 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），加水至刻度，摇匀。于另一份试液中加水至刻度，摇匀作参比溶液，5 min 后，用 1~2 cm 吸收皿，于波长 470 nm 处测定吸光度



续表 3.2-37

测定元素	分析方法及测定范围	方法提要
ΣRE	偶氮氯膦Ⅲ光度法 w（ΣRE）：0.1%～1.0%	称取 0.100 0 g 试样置于 100 mL 两用瓶中，加入 3 mL 硝酸（1+1），加热溶解并蒸发至恰干。加水溶解盐类并稀至刻度。分取部分试液（铈量＜50 μg），置于 50 mL 容量瓶中，加入 2.5 mL 硝酸（1+7），加水至约 35 mL，加 2 mL EDTA 溶液（c＝0.02 mol/L），摇匀，加 7 mL 偶氮氯膦Ⅲ溶液（0.2 g/L），加水定容，以试剂空白为参比，用 2 cm 吸收皿，于波长 680 nm 处测定吸光度
S	管式炉燃烧-碘量法 w(S)：0.001%～0.02%	称取 1.000 g 试样置于瓷舟中，在 1 200～1 250℃氧气流中燃烧，将试样中的硫转化成二氧化硫，并吸收于微酸性水溶液中，以淀粉为指示剂，用碘酸钾标准溶液滴定至稳定的蓝色为终点。用滴定度计算硫含量
Sb	5-Br-PADAP 光度法 w(Sb)：0.000 5%～0.005%	称取 1.000 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 3 mL 硫酸，加热溶解，冷却，用 20 mL 水冲洗表面皿及烧杯内壁，加入 10 mL 盐酸（1+1），加热至沸使沉淀凝聚，放置 30 min，用紧密滤纸过滤，滤液接受于 150 mL 烧杯中，以盐酸（2+98）洗涤杯壁 3～4 次，沉淀 6～7 次。在滤液中加入 2 mL 硝酸，蒸发至干，冷却，加入 2 mL 硫酸（0.5 mol/L）及 0.5 mL 酒石酸（2 g/L），以水冲洗烧杯内壁，加热溶解盐类。蒸发至体积小于 2 mL，移入 25 mL 容量瓶中，加入 2 mL 硫脲溶液（100 g/L）、5 mL 碘化钾溶液（250 g/L）及 5 mL 5-Br-PADAP 乙醇溶液（0.2 g/L），摇匀，再加 4 mL OP 溶液（5+95），加水定容。15 min 后，以试剂空白为参比，用 2 cm 吸收皿，于波长 618 nm 处测定吸光度
Sn	EDTA 滴定法 w(Sn)：0.01%～4%	称取 0.050 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加入 2 mL 硫酸、10 mL 硝酸，加热溶解完全后蒸发至约 5 mL。冷至室温，加 25.00 mL EDTA（0.02 mol/L）溶液，加热至沸并保持微沸 5 min。冷却至室温，滴加 6 滴 XO 指示剂（1 g/L）。在搅拌下慢慢滴加氨水中和溶液至刚变成紫红色。滴加 3～4 滴硫酸（1+1），加 10 mL 六亚甲基四胺溶液（400 g/L），用铅标准溶液（0.025 mol/L）滴定至溶液由黄绿色变成紫红色为第一终点 向该溶液中加 2 g 氟化钠，加热至沸并保持微沸 10 min。冷却至室温，滴加 2 滴硫酸（1+1），用上述铅标准溶液滴定至溶液由草绿色变为紫色为第二终点。根据第二次消耗的体积计算锡的含量
V	(1) 过氧化氢光度法 w(V)：0.1%～0.4%	见钛合金中钒的测定方法（2）
	(2) 磷钒钨酸光度法 w(V)：0.05%～1.2%	称取 0.040 0～0.200 0 g 试样于 50 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸（1+1），加热溶解完全后，加入 5 mL 水并移入 25 mL 容量瓶中，用水分别洗涤烧杯 2 次，洗液合并于容量瓶中，加 1.5 mL 硝酸（1+1），2.5 mL 磷酸，摇匀。加 2.5 mL 钨酸钠溶液（0.25 mol/L），摇匀。置于沸水浴中加热 10 min，取下置于冷水中冷却，用水稀释至刻度，以试剂空白为参比，用 1 cm 吸收皿，于波长 420 nm 处测定吸光度
Zn	EDTA 滴定法 w(Zn)＞10%	将电解铜后的试液移入 200 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，混匀，从中分取 50.00 mL 置于高脚烧杯中。依次加入 10 mL 氟化钠溶液（40 g/L），50 mL 抗坏血酸-硫脲混合溶液（20 g/L），5 mL 丁二酮肟溶液（10 g/L），混匀后加入适量六亚甲基四胺溶液，调节 pH＝5.0～5.5，加入 1～2 滴 XO 指示剂（1 g/L），用 EDTA 标准溶液（c＝0.02 mol/L）滴定至溶液由红色转为黄色，也可再多加 1～2 滴滴定剂，用锌标准溶液（c＝0.02 mol/L）返滴定至试液由黄色变成红色为终点
Zr	偶氮胂Ⅲ光度法 w(Zr)：0.2%～1.8%	称取 0.100 0 g 试样 置于 100 mL 两用瓶中，加入 5 mL 硝酸（1+1），温热溶解，驱除氮的氧化物，加水定容，分取部分试液于 50 mL 容量瓶中，加 20 mL 硝酸，5 mL 硫脲溶液（50 g/L），冷却至室温，加 5 mL 偶氮胂Ⅲ溶液（1 g/L），加水定容。以试剂空白为参比，用 2 cm 吸收皿，于波长 665 nm 处测定吸光度 若试样溶解后有酸不溶物存在，应过滤并将不溶物灰化后，用焦硫酸钾融熔，熔块用硝酸（1+2）浸出后并入主液中

8.2 银及银合金光谱分析方法

银及银合金中杂质元素铁、铅、锑、铋等是必须分析且需加以控制的有害杂质组分。另外，铜、金等亦是常测元素。这些杂质元素的测定多使用原子吸收光谱法、直流电弧原子发射光谱法、电感耦合等离子发射光谱法、光电直读光谱法等。

8.2.1 原子吸收光谱法

(1) 镍、锌、锰、镁的测定

称取 0.100 0 g 试样，置于 50～100 mL 两用瓶中，加入 10 mL 硝酸（1+1），温热溶解并煮沸驱除氮的氧化物，冷却后定容（测镁时，加锶盐和镧盐作抑制剂）。使用空气-乙炔火焰，于原子吸收各分析线波长处，与标准溶液系列同时，以水调零测定吸光度，从工作曲线上查出试液中待测元素的含量（试样吸光度减去空白吸光度）。

(2) 铜、金的测定

称取 1.000 0～5.000 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 10～20 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，加热溶解，取下用水洗涤表面皿及杯壁，加热煮沸，以定量滤纸及 0.04～0.06 g 纸浆过滤，用热硝酸（2+98）洗涤烧杯及沉淀 6～7 次（保留滤液及洗液测铜），将沉淀放入 30 mL 坩埚中，在电热板上烘干，放于高温炉中，在 600℃灼烧 15 min，取下冷却。加入 2 mL 硝酸，在热水浴上加热 2 min，再加入 6 mL 盐酸，至体积约为 0.5 mL 时取下，放冷，移入 25 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。使用空气－乙炔火焰，于波长 242.8 nm 处，以水调零，测定金的吸光度。

将滤液置于电热板上加热，在不断搅拌下，加3～10 mL盐酸（1+1）。煮沸至透明，静置30 min，用定量滤纸过滤，用盐酸（2+98）洗涤杯壁及沉淀6～7次，滤液连同洗液加入2 mL硫酸（1+1），加热蒸干，取下。加入5 mL盐酸（1+2），蒸至近干，再加入5 mL盐酸（1+2），加热至微沸，取下，放冷，根据含量移入相应容量瓶中，每100 mL体积补加5 mL盐酸（1+1），混匀。使用空气－乙炔焰，于波长324.8 nm处，以水调零，测定铜的吸光度

（3）铁、铋、铅的测定

称取1.000 0～5.000 0 g试样，置于250 mL烧杯中，加10～40 mL硝酸（1+1），盖上表面皿，低温加热溶解，并蒸至试液表面出现结晶时取下，用水洗表面皿及杯壁，调整试液体积约为50 mL，冷至室温，加入5 mL硝酸镧溶液（25 g/L），用氨水中和至溶液出现白色沉淀再过量5 mL，混匀，静置5 min，用中速滤纸过滤，用氨水（2+98）洗涤烧杯及滤纸各3次。用5 mL硝酸（1+4），分两次将沉淀溶解于原烧杯中，用热水洗涤2～3次，将试液移入25 mL容量瓶中，用水稀释至刻度摇匀。使用空气－乙炔火焰，于原子吸收各波长处，分别测定铁、铅、铋的吸光度。

银及银合金的原子吸收光谱法的测定条件见表3.2-38。

表3.2-38 银及银合金的原子吸收光谱法

测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	谱带宽度/nm	测定元素	测定范围（质量分数）/%	分析线/nm	谱带宽度/nm
Au	0.001～0.010	242.8	0.5	Mn	0.01～0.05	279.6	0.5
Bi	0.000 5～0.008	223.1	0.5	Ni	0.01～4.0	346.2	0.1
Cu	0.000 50～0.04	324.8	0.5	Pb	0.000 5～0.006	283.3	0.5
Fe	0.000 5～0.008	271.9	0.2			271.0	0.5
		248.3	0.2	Zn	0.50～1.5	213.8	
Mg	0.05～2.0	285.2	0.5				0.5

8.2.2 原子发射光谱法

（1）金属棒状法

用细锉将金属棒试样两端锉成半球体，在测定时作为电极。采用中型摄谱仪，三透镜照明系统，中间遮光板5 mm，狭缝7 μm。电弧发生器电压220 V，电流5 A，预热10 s，曝光10 s。制备好的棒状银作为上下电极。用紫外Ⅱ型感光板摄谱。以（lgR-lgC）绘制工作曲线，分析线对及测定范围列于表3.2-39。

表3.2-39 分析线对及测定范围

测定元素	分析线 λ/nm	内标线 λ/nm	测定范围（质量分数）/%	测定元素	分析线 λ/nm	内标线 λ/nm	测定范围（质量分数）/%
Sb	259.81	短波背景	0.000 8～0.01	Fe	302.06/（φ_2）	Ag313.00	0.000 5～0.01
Au	267.59	长波背景	0.000 5～0.01	Bi	306.77/（φ_1）	Ag313.00	0.000 8～0.01
Pb	283.31	长波背景	0.000 5～0.01	Cu	324.75/（φ_1）	Ag313.00	0.000 3～0.008

（2）粉末石墨电极小孔法

称取1.0 g银试样置于蒸发皿中，加入5 mL硝酸（3+1），缓慢地加热溶解，蒸干，冷却，研磨成粉末，放入烘箱中于110℃下至少烘干2 h，备用。将试样或标准试样的干燥硝酸银粉末装入加工好的石墨电极孔穴中，压紧，填平。以此作下电极（阳极），锥形上电极为阴极，进行摄谱。摄谱条件：光谱仪，波长范围250.0～350.0 nm，倒数线色散率0.5～1.0 nm/mm。直流电压（开路）300 V，直流电流12 A，狭缝50 μm，分析间隙3 mm，曝光30 s。以背景为内标线，以（ΔS-lgC）绘制工作曲线，分析线对及测定范围列于表3.2-40。

表3.2-40 分析线对及测定范围

测定元素	分析线 λ/nm	测定范围（质量分数）/%	测定元素	分析线 λ/nm	测定范围（质量分数）/%
Sb	259.81	0.001～0.1	Pb	283.31 297.33	0.0001～0.005 0.001～0.05
Pt	265.95	0.001～0.1	Sn	284.00 286.33	0.000 1～0.005
Au	267.59	0.000 5～0.05	Cu	324.75 296.12	0.000 1～0.05 0.005～0.1
Fe	302.11 299.95	0.000 1～0.005 0.001～0.005	Zn	334.50	0.001～0.01
Mn	279.83 280.11	0.000 1～0.005	Al	308.22	0.001～0.1
Ni	305.08 300.25	0.001～0.1	Pd	324.27	0.001～0.005
Bi	306.77 289.80	0.000 1～0.005 0.001～0.01	Cr	302.16 283.56	0.001～0.005

（3）共沉淀-ICP-AES法

称取1.250 0 g银合金试样，置于50 mL烧杯中，加入10 mL硝酸（1+1），低温溶解后，加入5 mL硝酸镧溶液(38.96 g/L)，加热至60～70℃，以氨水（2+1）调节至pH>8.5，静置0.5h，中速定量滤纸过滤，再用氨水（1+8）洗涤烧杯及沉淀数次，洗去银、铜氨络离子。逐滴加入热盐酸（1+9）溶解沉淀，溶液收集于25 mL容量瓶中，冷却，再以盐酸（1+9）定容。随同试样作空白试验，按仪器条件进行ICP-AES测定。分析线对及测定范围列于表3.2-41。

表3.2-41 分析线对及测定范围

测定元素	分析线 λ/nm	测定范围（质量分数）/%	测定元素	分析线 λ/nm	测定范围（质量分数）/%
Bi	306.77	0.003 2～0.16	Pb	220.35	0.002～0.25
Fe	259.94	0.004～0.5	Sb	217.58	0.002～0.25

9 稀土金属及其氧化物分析方法

“稀土元素”通常指元素周期表中ⅢB族的镧系元素与钪和钇17种元素的总称。稀土元素在地壳中的总丰度为211 g/t，各种单一稀土对总稀土的相对含量称为“稀土配分”，它反映了各种单一稀土存在量的相对比例。根据稀土元素的物理、地球化学、矿物性质的异同，一般将镧（La）、铈（Ce）、镨（Pr）、钕（Nd）、钷（Pm）、钐（Sm）、和铕（Eu）称为铈组稀土，或称轻稀土；钆（Gd）、铽（Tb）、镝（Dy）、钬（Ho）、铒（Er）、铥（Tm）、镱（Yb）、镥（Lu）和钇（Y）称为钇组稀土，或称重稀土。通常用RE代表稀土元素。稀土元素主要用于冶金、催化剂、储氢材料、磁性



材料、化学工业材料、电子材料和光学材料等。

稀土元素是典型的金属元素，其金属活泼性很强，电极电位由镧的 -2.52 V至镥的 -2.25 V，仅次于碱金属和碱土金属，近似于铝。稀土金属能分解水，易在空气中氧化，因此需保存在煤油中，或用石腊封存，也可用真空密封保存。在分析取样时应避免氧化。稀土元素具有ⅢB族元素的氧化态特点，一般形成稳定的+3氧化态，但由于f^0、f^7、f^{14}是很稳定的电子构型，铈、镨、铽除了三价外，还有四价，后者具有氧化性；铕和镱除了三价外，还有二价，后者具有还原性。利用这些元素的变价性质可将它们与三价稀土元素进行分离或进行选择性氧化还原测定。

稀土元素的重要化合物有氧化物、氢氧化物、草酸盐、氟化物、磷酸盐、氯化物、硫酸盐、硝酸盐和碳酸盐等。稀土草酸盐、氟化物和氢氧化物的溶度积都很小，在分析化学中常用稀土元素和其他许多金属离子的沉淀分离及稀土总量的重量法测定。稀土的氢氧化物、草酸盐、碳酸盐、硝酸盐及大多数稀土有机化合物，经灼烧后可制出稀土氧化物。稀土氧化物能吸收空气中的CO_2和水分，尤其是La_2O_3和Nd_2O_3。分析稀土氧化物时应经850℃~900℃灼烧1 h后称样。稀土氧化物易溶于HCl或HNO_3中，但CeO_2比较难溶，尤其经长时间或高温灼烧后的更难溶解，可加入H_2O_2助溶（有少量F^-可加速溶解）。在稀土材料分析中，稀土金属均需防止氧化，取样后应立即称样。稀土氧化物均需在850℃~900℃灼烧1 h。

稀土元素可与羧酸类、羟基羧酸类、β-二酮类、胺羧络合剂、有机磷类及偶氮类染料等多种有机化合物形成配合物，用于稀土元素的分离与测定，最常见的如用EDTA络合滴定法测定稀土总量，用变色酸双偶氮类显色剂的光度法测定微量稀土总量，α-羟基异丁酸-离子交换法分离稀土元素，P204（二（2-乙基己基）磷酸）、P507（2-乙基己基膦酸单2-乙基己基酯）萃淋树脂色层法分离稀土，PMBP分离稀土元素与非稀土元素等。

稀土元素由于其外层电子结构大致相同，致使其化学性质十分相似，除少数变价稀土元素可利用其氧化还原性质进行选择性测定外，大多数稀土元素均很难用一般的化学分析方法测定，而需利用其电子结构的差异，由各元素电子能级跃迁产生的特征光谱，采用光谱分析方法进行测定，或依据各元素同位素经离子源离子化激发后的荷质比（m/e）及该离子的强度，即质谱分析法进行测定。

9.1 稀土金属及其氧化物化学分析方法

在稀土金属及氧化物的化学分析方法中，通常采用重量法、滴定法测定稀土总量，氧化还原滴定法可用于少数变价稀土元素的选择性测定。光度法主要用于稀土金属及氧化物中非稀土杂质的分析，特别是阴离子的分析，如SiO_2、SO_4^{2-}、Cl^-等。稀土金属及其氧化物中各成分的化学分析方法列于表3.2-42中。

表3.2-42 稀土金属及其氧化物的化学分析方法

测定成分	方法名称及测定范围	适用范围	方 法 提 要
稀土总量	草酸盐重量法 w（RE）：40%~99.9%	除钬、铒、铥、镱、镥为主体的混合稀土金属及氧化物；除钬、铒、铥、镱、镥以外的单一稀土金属及氧化物	称取0.3000~0.5000 g试样于250 mL烧杯中，加10 mL盐酸（1+1）及几滴过氧化氢，低温加热溶解。加温水至约150 mL，加4 g氯化铵，加热至近沸，滴加氢氧化铵（1+1）至沉淀出现，并过量15~20 mL，加3~4滴过氧化氢，煮沸2 min，补加5~10 mL氢氧化铵（1+1）保温数分钟后取下。待沉淀下沉，用中速滤纸过滤，用温热的氯化铵-氢氧化铵洗液（2 g氯化铵溶解于95 mL水中，同时加入3~4 mL氢氧化铵）洗涤沉淀，弃去滤液，沉淀置于原烧杯中，加20 mL硝酸，5 mL高氯酸，盖上表面皿，加热煮沸，破坏滤纸，蒸发至冒浓厚的白烟，并至近干。冷却，加2~3 mL盐酸、40 mL热水，用中速滤纸过滤，以除去二氧化硅，用盐酸（1+99）洗涤烧杯及滤纸。滤液收集于300 mL烧杯中，稀释至150 mL左右，加热煮沸，加入50 mL预先加热的草酸溶液（50 g/L），用氢氧化铵（1+1）、HCl（1+1）和精密pH试纸调节pH2.0左右。加热煮沸，于80~90℃保温2 h，放置4 h或过夜。用慢速定量滤纸过滤，以草酸洗液（2 g/L）洗涤沉淀。滤纸连同沉淀放入已恒重的铂坩埚中，在电炉上烘干、灰化后，置于900℃马弗炉中灼烧40 min，取出，置于干燥器中冷却至室温，称重。重复此操作，直至恒重
稀土总量及重稀土总量	EDTA滴定法 w（RE）：95%~99.5%	单一稀土金属及其氧化物；重稀土钬、铒、铥、镱、镥为主体的混合稀土金属及其氧化物	称取0.6000 g试样，置于100 mL烧杯中，加5 mL盐酸（1+1），加热溶解试样，冷却后移入100 mL容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀 分取10.00 mL试液于250 mL的锥形瓶中，加入40 mL水，0.2 g抗坏血酸，2 mL磺基水杨酸溶液（100 g/L），用氨水（1+1）及盐酸（1+1）调节溶液pH为5~5.5，加5 mL六亚甲基四胺缓冲溶液（称取200 g六亚甲基四胺于500 mL烧杯中，加200 mL水溶解，加入70 mL盐酸，混匀，用水稀释至1 L），加2滴二甲酚橙指示剂（1 g/L），用EDTA标准溶液（称取14.889 g经80℃烘干2 h的基准EDTA于250 mL烧杯中，加少量水溶解，定容于2 L容量瓶中）滴定至溶液由紫红变为亮黄色，即为终点 本方法不适用于单一稀土相对纯度<99.5%，其他杂质元素含量>0.5%的单一稀土金属中稀土总量的测定，以及钍、锌、钪的总含量大于0.5%的物料的测定
铈或氧化铈	氧化还原滴定法 w（RE）：40%~99.5%	混合稀土金属及其氧化物	称取0.5000 g试样置于150 mL烧杯中，稀土金属试样加入10 mL水，5 mL盐酸（1+3），低温加热溶解至清；稀土氧化物试样加5 mL硝酸及2 mL过氧化氢，低温加热至完全溶解。溶液移入200 mL容量瓶中，以水定容 移取10.00 mL试液于250 mL锥形瓶中，加2 mL高氯酸、10 mL磷酸，加热至冒高氯酸白烟，待气泡冒尽立即停止加热。稍冷后加入50 mL硫酸（1+19），以苯代邻氨基苯甲酸为指示剂，用亚铁标准溶液〔c（Fe^{2+}）=0.01 mol/L〕滴定



续表 3.2-42

测定成分	方法名称及测定范围	适用范围	方 法 提 要
铝或氧化铝	Al-CAS-CTMAB-乙醇多元络合物光度法 w（Al）：0.001%～0.02%	稀土金属或稀土氧化物	称取 0.200 0～0.500 0 g 试样置于 150 mL 烧杯中，将除二氧化铈外的试样加 5 mL 盐酸（1+1），低温加热至完全溶解（若有不溶物，则应过滤，残渣经灰化，在铂坩埚中于 900℃用 0.2 g 无水碳酸钠熔融，用水浸出后与原液合并），并蒸发到近干；将二氧化铈试样加 5 mL 硝酸及 2 mL 过氧化氢，低温加热至完全溶解。必要时补滴过氧化氢助溶，处理方法同上，并蒸发到近干 加 1 mL 盐酸（1+1），加水至 50～60 mL，加热到近沸，再加 15 mL 热草酸溶液（100 g/L），不断搅拌，保温 10 min。冷却到室温，将沉淀和溶液移入 100 mL 容量瓶中，定容。将溶液干过滤于 100 mL 烧杯中。移取 25.00 mL 上述试液于另一 100 mL 烧杯中，加 1 mL 硫酸（1+1），低温蒸发至干，继续加热冒尽硫酸烟。稍冷，用水吹洗表面皿及杯壁，再冒尽硫酸烟。稍冷，用 4～5 mL 水吹洗杯壁，加 10 滴盐酸（1+1），低温加热使盐类溶解，冷却至室温，移入 50 mL 容量瓶中，加水至 30 mL 左右。加 1 滴对硝基酚溶液（1 g/L），用氨水（1+4）调溶液至黄色，用盐酸（1 mol/L）调至黄色刚好消失。依次加入 2 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），2 mL 盐酸羟胺溶液（2 g/L），2 mL 盐酸（0.1 mol/L），2 mL 乙醇，2.5 mL 六亚甲基四胺溶液（250 g/L），2 mL 铬天青 S 溶液（CAS，1 g/L），2 mL 溴化十六烷基三甲铵溶液（CTMAB，3 g/L），依次混匀。用水稀释至刻度，混匀。在 20℃以上放置 30 min。用1 cm吸收皿，以试样空白作参比，于波长 625 nm 处测量吸光度
铈或氧化铈	荧光光度法 w（Ce）：0.000 1%～0.010%	氧化镧、氧化镨、氧化钕、氧化钐、氧化铕、氧化钆、氧化铽、氧化镝、氧化钬、氧化铒、氧化钇	称取 0.100 0～1.000 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加入 5～10 mL 盐酸（1+1），低温加热至完全溶解，冷却至室温，溶液移入 25 mL 容量瓶中，以水定容 于一系列 25 mL 容量瓶中，分别加入二氧化铈标准溶液（1 μg/mL）0、0.50、1.00、2.50、5.00、10.00、15.00 mL，分别移入与试样所含的稀土主成分相同、质量相等的稀土氧化物标准溶液，用盐酸（1+19）稀释至刻度，混匀 分别测定分析试液和标准溶液的相对荧光强度。以标样溶液所含的二氧化铈量为横坐标，其相对荧光强度为纵坐标绘制工作曲线 测定条件：激发波长 251 nm，发射波长 355 nm，激发侧带宽 20 nm，发射侧带宽 20 nm
氯	氯化银比浊法 w（Cl）：0.005%～0.20%	稀土金属或氧化物	称取 0.500 0～2.000 0 g 试样置于 150 mL 锥形烧杯中，加入 20 mL 硝酸（1+3），低温加热溶解至清亮。移入 50 或 100 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。分取 2 份 5.00～10.00 mL 试液于 25 mL 比色管中，补加 0～2 mL 硝酸（1+1），加入 2 mL 丙三醇（1+1），其中一份用水稀释至刻度，此溶液为补偿溶液；另一份加入 2 mL 硝酸银溶液（5 g/L），每加一种试剂需轻轻混匀。用水稀释至刻度，混匀。将比色管放入 60～80℃的水浴中保温 15 min，冷却至室温 以 2 cm 吸收皿，于波长 430 nm 处测量其吸光度。空白溶液以水做参比测量其吸光度，试样溶液以补偿溶液做参比测量其吸光度
氧化铕	荧光光度法 w（EuO_2）：4.00%～8.00%	氧化钇铕中氧化铕的测定	称取 10.000 0 g 试样置于 500 mL 烧杯中，加入 50 mL 水，在不断搅拌和低温加热下，缓慢加 50 mL 盐酸（1+1），待反应平静后继续加热至完全溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶，定容 标样溶液的配制：分别称取氧化铕+氧化钇=10 g，精确至 0.000 1 g，使氧化铕在总质量中的质量分数为 4%～8%。按照试样溶解方法进行标准溶液制备，共配制成等梯度的 21 个标样溶液，根据试样中氧化铕的含量，选择适当的标样溶液系列。测量标样溶液、试样溶液的相对荧光强度。以标样溶液的氧化铕量对氧化铕加氧化钇总量的百分比为横坐标，其相对荧光强度为纵坐标绘制工作曲线 测定条件：激发波长 395 nm，发射波长 593 nm，激发单色器带宽 20 nm，发射单色器带宽 20 nm
氟	六甲基二硅胺烷（HMDSA）蒸馏光度法 w（F）：0.005%～0.5%	稀土金属中氟的测定	称取 0.500 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸（1+3），低温溶解，定容于 100 mL 容量瓶中。移取试液 10.00 mL 于扩散瓶中，加入 50 mL 无氟硫酸［1 L 硫酸（1+1），加 10 滴 HMDSA，在通风橱中，不断搅拌下，加热煮沸 10 min］，4～5 滴 HMDSA（高纯），迅速密闭，摇匀。加热至 85℃，通气扩散 45 min［氮气（高纯，99.99%）速度为 30～60 mL/min，吸收管分两级，每级装 7 mL 氢氧化钠（0.1 mol/L）］ 吸收液合并，加 2 滴酚酞指示剂（1 g/L 乙醇溶液），用盐酸（1+1）中和到无色，移入 100 mL 容量瓶中，以水稀释到刻度，摇匀。视其含量分取适量溶液至 25 mL容量瓶中，加 5 mL 混合显色剂（镧-茜素氨羧络合剂，0.002 mol/L），6 mL 丙酮，用水稀释至刻度，摇匀。放置 20 min，用 2 cm 吸收皿，在波长 620 nm 处，以试样空白作参比测量其吸光度



续表 3.2-42

测定成分	方法名称及测定范围	适用范围	方法提要
铁或氧化铁	（1）邻二氮杂菲光度法 w（Fe）：0.004 0%～1.20%	稀土金属及氧化物	称取 0.200 0～1.000 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中。除二氧化铈试样外，加 10 mL 盐酸（1+5），低温加热至溶解完全，冷却至室温；对二氧化铈试样，则加 10 mL 硝酸（1+1），滴加过氧化氢，低温加热至溶解完全，并蒸至溶液呈黄色且不再有气泡出现，冷却至室温。移入 50～100 mL 容量瓶，定容 分取适量试液置于 25 mL 容量瓶中，加 2 mL 盐酸（1+5），5 mL 柠檬酸三钠溶液（300 g/L），约 30m g 抗坏血酸，混匀。加 1 mL 邻二氮杂乙醇溶液（10 g/L），用水稀释至刻度，混匀，放置 5 min。用 1 cm 吸收皿，以试样空白作参比，于波长 510 nm 处测量吸光度
	（2）硫氰酸钾-邻二氮杂菲萃取光度法 w(Fe)：0.000 1%～0.005 0%	稀土金属及氧化物	称取 0.500 0～1.000 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中。溶解方法同上。定容于 100 mL 容量瓶。[对 w（Fe）=0.000 1%～0.000 5%的试样，其全量移入 60 mL 分液漏斗中] 移取 20.00 mL 试液或全部置于 60 mL 分液漏斗中，补加 2 mL 盐酸（1+1），加 2 mL硫氰酸钾溶液（500 g/L），2 mL 邻二氮杂溶液（2.5 g/L），混匀。加入 5 mL MIBK，振摇 1 min，静置分层，弃去水相。有机相放入 1 cm 吸收皿中，以试样空白作参比，于波长 520 nm 处测量吸光度
钼	硫氰酸盐光度法 w(Mo)：0.005%～0.5%	稀土金属	称取 0.200 0～0.500 0 g 试样置于 200 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸（1+1），加热溶解，并蒸至近干，加 5 mL 硫酸（1+1），继续加热至硫酸烟冒尽，取下，冷却。加水约 70～80 mL，加热使盐类溶解，移入 100 mL 容量瓶，定容。分取此液 2.00～10.00 mL 于 25 mL 容量瓶中，加 5 mL 硫酸高铁铵-硫酸混合液〔4 g 硫酸铜，2 g 硫酸高铁铵溶于 100 mL 硫酸（1+1）中，用硫酸（1+1）稀释到 1 L 容量瓶中，摇匀〕，冷却后，加 5 mL 硫脲溶液（80 g/L），摇匀，5 min 后，加 1 mL 硫氰酸钾（300 g/L），用水稀释至刻度，摇匀，放置 15 min 以 2 cm 吸收皿，于波长 450 nm 处，以试剂空白作参比测量吸光度
磷或五氧化二磷	钼蓝光度法 w（P）：0.001 2%～0.01%	稀土金属或氧化物	称取 0.500 0～1.000 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中。溶解方法同本表铁的测定方法（1）。定容于 25 mL 容量瓶中 移取 2.00～5.00 mL 上述试液于 25 mL 容量瓶中，加 1 滴对硝基酚指示剂（1 g/L），用氨水（1+10）调至黄色，加盐酸（1+10）调到黄色刚消失。依次加入 1.6 mL 盐酸（1+1），0.6 mL 钼酸铵（40 g/L）溶液，2 mL 淀粉溶液（10 g/L），1.5 mL抗坏血酸溶液（20 g/L），0.5 mL 酒石酸锑钾（3 g/L）溶液，混匀。用水定容，放置 5 min。用 3 cm 吸收皿，于波长 690 nm 处，以试剂空白作参比测量其吸光度
酸溶硅及酸溶二氧化硅	钼蓝光度法 w（Si）：0.001%～0.20%	稀土金属及氧化物	称取 0.200 0～1.000 0 g 试样置于 100 mL 塑料烧杯中，加入 5～10 mL 盐酸（1+2），低温加热至溶解完全，冷却至室温，移入 50 mL 容量瓶，以水定容 移取 5.00～10.00 mL 试液于 100 mL 塑料杯中，加 1 滴对硝基酚指示剂（1 g/L），用氨水（1+3）调至黄色，以硫酸（1+5）调至黄色消失，此时溶液 pH 值约为 3。加 0.4 mL 硫酸（1+5）混匀，加 2.5 mL 钼酸铵（50 g/L），混匀。于不低于 20℃的室温下放置 10 min，加 5 mL 硫草混合酸〔1 g 草酸溶于 100 mL 硫酸（1+5）中〕，混匀。移入 25 mL 比色管中，加2.5 mL抗坏血酸（50 g/L），加水稀释至刻度，摇匀，放置 10 min 用 3 cm 吸收皿，于波长 800 nm 处，以试样空白作参比（有色稀土离子试样应换用与被测溶液等浓度试样的空白作参比）测量吸光度
硫酸根	硫酸钡比浊法 w（SO_4^{2-}）：0.01%～0.50%	稀土氧化物	称取 0.200 0～1.000 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1），加热溶解，并蒸至近干，加 10 mL 水，将盐类溶解。将溶液移入 25 mL 比色管中，加 2.5 mL稳定剂（将 15 g 氯化钠溶于 60 mL 水中，加 6 mL 盐酸，10 mL 甘油和 20 mL95%乙醇，混匀），2 mL 氯化钡溶液（100 g/L），用水稀释至刻度，以均匀的速度和一定的强度振摇 1 min，放置 5 min。用 3 cm 吸收皿，于波长 430 nm 处，以水作参比进行比浊测量
钽或氧化钽	对氯苯基荧光酮（p-Cl-PF）-溴代十六烷基三甲铵（CTMAB）光度法 w（Ta）：0.005%～0.5%	金属镝或氧化镝	称取 0.200 0～0.500 0 g 试样置于铂坩埚中，加少量水润湿，滴加硝酸至试样溶解，加入 3～5 mL 氢氟酸，加热蒸发至干，加入 3～5 mL 硫酸（1+1），继续加热至白烟冒尽。加 3 g 焦硫酸钾，在电炉上烘烤到流动状，放入 700℃马弗炉中熔融 7～10 min 取出冷却，加 50 mL 酒石酸（100 g/L），移入 100～250 mL 容量瓶中定容。分取试液 2.00～5.00 mL 于 25 mL 容量瓶中，加酒石酸（100 g/L）使体积为5 mL。加 2.5 mL 盐酸羟胺（500 g/L），2.0 mL EDTA（20 g/L），2.5 mL 盐酸（4 mol/L），摇匀后于沸水浴上还原 12 min，冷至室温。加 4.0 mL 酒石酸（100 g/L），2.0 mL CTMAB（14.5 g/L），1.5 mL p-Cl-PF（0.001 mol/L），以水定容 用 2 cm 吸收皿，于波长 515 nm 处，以试样空白作参比测量吸光度



续表 3.2-42

测定成分	方法名称及测定范围	适用范围	方　法　提　要
钍或二氧化钍	偶氮胂Ⅲ光度法 w(Th):0.000 1% ~ 0.1%	稀土金属及氧化物	称取 0.200 0 ~ 2.000 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中。将除二氧化铈外的试样，加 10 mL盐酸（1+1），低温加热到溶解完全，蒸至体积约为 1 mL，冷却至室温；对二氧化铈试样，则加 5 mL 水，5 mL 硝酸，5 mL 过氧化氢，低温加热到溶解完全，蒸至体积约为 1 mL，冷却至室温。溶液定容于 100 mL 容量瓶中。对 w(Th) = 0.000 1% ~ 0.02%的试样溶液直接移入 60 mL 分液漏斗。w(Th) > 0.02%的分取试液 10.00 ~ 20.00 mL 于 60 mL 分液漏斗中，加 2 滴甲酚红指示剂（1 g/L），用氨水（1+9）和盐酸（1+1）调节溶液呈橙色，pH 约为 1 ~ 2，加 2.5 mL 氯乙酸缓冲溶液〔称取 87 g 氯乙酸，加 1 L 水溶解，用盐酸（1+1）和氨水（1+9）调至 pH2.0〕，加水到 30 mL 左右。加 10 mL 1-苯基-3-甲基-4-苯甲酰基-吡唑酮-5（PMBP）-乙酸丁酯萃取剂（5 g PMBP，加 500 mL 乙酸丁酯溶解），振摇 2 min，静置分层，弃去水相。加 10 mL 盐酸（1+49），振摇 2 min，静置分层，弃去水相，再重复操作一次。加10 mL盐酸（1+1），振摇 2 min，静置分层，反萃水相放入 100 mL 烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1），振摇 2 min，静置分层。水相合并于反萃水相中，加 2 mL 硝酸，1 mL 高氯酸，加热至冒高氯酸白烟 30 s，稍冷。加 5 mL 水，加热至溶液清亮，冷却到室温，移入 25 mL 容量瓶中。加 6 mL 盐酸，混匀。加 1 mL 偶氮胂Ⅲ溶液（1 g/L），以水定容 用 2 cm 吸收皿，于波长 650 nm 处，以试剂空白为参比测量吸光度
钛或氧化钛	DAM-氯化亚锡萃取光度法 w(Ti)：0.000 1% ~ 0.01%	单一稀土金属或氧化物	称取 0.100 0 ~ 1.000 0 g 试样置于 100 mL 石英烧杯中，加 20 mL 盐酸（1+5），加热溶解，取下稍冷，用快速定量滤纸过滤于 100 mL 烧杯中，用盐酸（1+5）和水洗涤沉淀，沉淀连同滤纸放入原烧杯中，加 10 mL 硫酸（1+1），20 mL 硝酸，加热冒烟至干。用上述滤液提取此残渣，在电热板上加热蒸发体积到 30 mL 左右。将溶液移入 60 mL 分液漏斗中，加 5 mL DAM 溶液［40 g/L，盐酸溶液（1+5）］，放置 30 min；加 3 mL 氯化亚锡溶液（20 g/L），10 mL 三氯甲烷，振摇 1 min，分层后，有机相用脱脂棉干滤到干的 3 cm 吸收皿中 于波长 420 nm 处，以三氯甲烷作参比测定吸光度
钨	水杨基荧光酮（SAF）-CTMAB 光度法 w(W)：0.01% ~ 1.0%	单一稀土金属	称取 0.100 0 ~ 0.500 0 g 试样置于 100 mL 烧杯中，加 20 mL 硝酸（1+2）加热分解试样，再加 10 mL 硫磷混酸（硫酸+磷酸+水=300+150+600），加热到冒硫酸烟 2 ~ 3 min，冷却，用水稀释到 30 ~ 50 mL，煮沸 1 min 冷却。定容于 100 mL 容量瓶 待沉淀下沉，用中速滤纸干过滤。分取 5.00 mL 滤液于 25 mL 容量瓶中，加 1 滴酚酞指示剂（1 g/L 乙醇溶液），用盐酸（1+1）调到红色刚消失，加 3 mL 盐酸（1+1），再加 5 mL 盐酸羟胺溶液（500 g/L），3 mL CTMAB 溶液（0.02 mol/L），于热水浴中煮沸 15 min，自然冷却到室温。加 1.5 mL 抗坏血酸溶液（50 g/L），1.5 mL SAF 溶液（0.001 mol/L），3 mL CTMAB 溶液（0.02 mol/L），用水定容。放置 20 min 用 1 cm 吸收皿，于波长 518 nm 处，以试样空白作参比测量吸光度
氧、氮	惰气脉冲-红外、热导法 w(O)：0.001 0% ~ 1.0%；w(N)：0.001 0% ~ 1.0%	稀土金属钕和镝	称取 0.050 0 ~ 0.150 0 g 试样，装入用混合酸液腐蚀处理过的镍篮。在氦气氛下，石墨坩埚中的试样经脉冲加热熔融，试样中的氧以 CO 的形式析出，试样中的氮以 N_2 的形式析出。析出的 CO 和 N_2 在氦气流的载带下，经氧化铜将生成的 CO 氧化成 CO_2，进入红外检测器中测定氧含量。之后，经过碱石棉，CO_2 被吸收，氦气流载带 N_2 进入热导检测器中进行氮的测定 标准样品：在氧或氮含量为 0.001% ~ 1.0%之间选择两个合适的标准样品 空白值测量：重复测定 3 ~ 5 次镍篮，其平均值≤0.001 0%时，可进行下步测定 测量：输入试样质量和镍篮空白值。将试样投入加样器中，打开脉冲炉，将石墨坩埚置于下电极。闭合下电极，石墨坩埚脱气后，试样进入石墨坩埚中加热熔融，气体释放，测定值以质量分数显示
碳	高频-红外吸收法 w(C)0.01% ~ 0.5%	金属钕、金属钐	称取 0.100 0 ~ 0.500 0 g 试样。试样中的碳在氧气流和助熔剂辅助下，经高频感应炉燃烧（>1 800℃），氧化成 CO_2 析出，被氧气载入红外吸收池进行检测 标准样品：在碳含量 0.01% ~ 0.5%范围内选择两个合适的标准样品 空白值测量：重复测定 3 次空白，其平均值≤10 μg/g 时，方可进行下步测量 测量：将试样置于坩埚中，加 4 倍于试样量的钨粒，置坩埚于炉子的支架上，升到燃烧位置，加热燃烧，显示分析结果
酸不溶物	重量法 0.1% ~ 5%	钐、铕、钆富集物	称取 3.000 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 20 mL 盐酸（1+1），加热溶解试样并蒸发到 2 ~ 3 mL，加水 30 ~ 50 mL，微热，用已恒重的 G4 玻璃砂漏斗抽滤，用水洗烧杯 3 ~ 5 次，洗涤不溶物 8 ~ 10 次。将坩埚放入 105℃烘箱内，烘 1 h，冷却 15 min，称重，重复操作，直至恒重 注：试样分解不要蒸得太干，以免四价铈析出，使结果偏高
灼减量	重量法 0.1% ~ 20%	稀土氧化物	称取 3.000 0 g 试样置于已恒重的铂坩埚中，将试样铺平，于 1 000℃马弗炉中灼烧 1 h，取出，置于干燥器中，冷却至室温，称重，反复操作，直至恒重



9.2 稀土金属及其氧化物光谱分析方法

在稀土金属及其氧化物的稀土杂质和非稀土杂质的分析中，直流电弧原子发射光谱法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法是目前最有效和应用最广的分析手段。X-射线荧光光谱分析法是进行稀土中稀土成分分析的常用方法。

9.2.1 原子吸收光谱分析法（AAS）

采用 AAS 测定稀土物料时，试样处理方法如下。

（1）除氧化铈外的稀土试样处理

称取 0.500 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中，加 10 mL 盐酸（1+1），于低温加热溶解至清亮，低温蒸发至 1 mL 左右，稍冷，加 5 mL 水，低温加热溶解盐类，冷却至室温后，将溶液移入 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 盐酸（1+1），以水定容。与标准溶液一同进行测定。

（2）氧化铈的试样处理

称取 0.500 0 g 试样，置于 200 mL 烧杯中，加 10 mL 硝酸（1+1），10 mL 过氧化氢，于低温加热溶解至清亮，并加热赶尽过量的过氧化氢，稍冷，加 5 mL 水，低温加热溶解盐类，冷却至室温后，将溶液移入 100 mL 容量瓶中，加入 10 mL 硝酸（1+1），用水定容。与标准溶液一同进行测定。

AAS 测定稀土金属及其氧化物中的非稀土杂质的工作条件见表 3.2-43。

表 3.2-43　稀土金属及氧化物的 AAS 方法

测定元素	测定范围（质量分数）/%	试样量/g	工作曲线范围 μg/mL	方法	火焰	测定波长/nm
Al	0.01 ~ 1.0	0.5 ~ 1	加入量 0 ~ 40	标准加入法	N_2O-C_2H_2	309.3
Ba	0.01 ~ 1.0	0.5 ~ 1	加入量 0 ~ 40	标准加入法	N_2O-C_2H_2	553.6
Ca	0.000 5 ~ 0.01	0.1 ~ 2	加入量 0 ~ 2	标准加入法	N_2O-C_2H_2	422.7
Co	0.002 ~ 1.0	0.5 ~ 1	加入量 0 ~ 8	标准加入法	Air-C_2H_2	240.7
Cr	0.005 ~ 1.0	0.5 ~ 1	加入量 0 ~ 8	标准加入法	Air-C_2H_2	357.9
Cu	0.002 ~ 0.1	0.1 ~ 0.5	0 ~ 2	工作曲线法	Air-C_2H_2	324.7
Ni	0.002 ~ 0.1	0.1 ~ 0.5	0 ~ 2	工作曲线法	Air-C_2H_2	232.0
Pb	0.005 ~ 0.2	0.1 ~ 0.5	0 ~ 4	工作曲线法	Air-C_2H_2	283.3
Mn	0.002 ~ 0.5	0.1 ~ 0.5	0 ~ 2	工作曲线法	Air-C_2H_2	279.5
Zn	0.000 5 ~ 0.5	0.1 ~ 0.5	0 ~ 1	工作曲线法	Air-C_2H_2	213.9
Fe	0.005 ~ 1.0	0.5 ~ 1	0 ~ 5	工作曲线法	Air-C_2H_2	248.3
K	0.001 0 ~ 1.0	0.5 ~ 1	0 ~ 2	工作曲线法	Air-C_2H_2	766.5
Sr	0.002 0 ~ 1.0	0.5 ~ 1	0 ~ 4	工作曲线法	Air-C_2H_2	460.7
Mg	0.000 5 ~ 0.30	0.1 ~ 1	加入量 0 ~ 2	标准加入法	Air-C_2H_2	285.2
Mo	0.01 ~ 1.0	0.5 ~ 1	加入量 0 ~ 20	标准加入法	N_2O-C_2H_2	313.3
Na	0.000 5 ~ 0.020	0.2 ~ 2	加入量 0 ~ 0.6	标准加入法	Air-C_2H_2	589.0

9.2.2 电感耦合等离子体-原子发射光谱分析法（ICP-AES）

采用 ICP-AES 进行稀土金属及其氧化物中各成分测定时，试样溶解方法同原子吸收的处理方法，标准溶液进行基体匹配。ICP-AES 测定工作条件列于表 3.2-44。

表 3.2-44 中各成分的测定范围为：0.000 1% ~ 8%（质量分数）。

表 3.2-44　不同稀土基体中各杂质元素的 ICP-AES 分析

基体	各被测元素及其分析线/nm														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
镧	—	413.380	417.942	430.358	359.260	381.966	354.937	350.917	353.171	345.600	337.275	313.126	328.937	261.542	324.228
铈	333.749	—	422.533	406.011	430.358	381.966	310.051	332.440	340.780	345.600	337.275	346.220	369.420	261.542	371.030
镨	333.749	446.021	—	445.157	360.948	381.966	310.051	350.917	353.171	339.898	337.275	342.508	328.937	261.542	324.228
钕	398.852	429.668	422.533	—	446.734	272.778	342.247	350.917	364.542	347.425	337.275	346.220	369.420	261.542	371.029
钐	408.672	413.765	390.844	401.225	—	381.966	342.247	367.635	353.170	339.898	349.910	313.126	328.937	261.542	371.030
铕	408.672	404.076	422.535	406.109	359.260	—	310.051	356.852	338.502	345.600	349.910	313.126	328.937	261.542	324.228
钆	333.749	418.660	390.844	430.358	442.434	381.967	—	384.873	353.170	389.102	337.275	313.126	328.937	261.542	371.030
铽	407.735	413.765	422.535	430.358	359.260	412.970	310.050	—	400.045	381.072	349.910	384.802	328.937	261.542	377.433
镝	379.478	429.667	417.939	417.732	428.079	393.048	335.047	384.873	—	381.072	390.631	376.133	289.136	261.542	377.433
钬	408.672	413.380	390.844	430.358	360.948	381.967	336.224	370.285	394.468	—	337.275	376.133	328.937	261.542	371.030
铒	408.672	413.380	422.293	406.109	359.260	420.505	336.224	350.917	353.170	345.600	—	379.575	328.937	261.542	371.030
氧化钇铕	408.67	404.076	422.535	401.225	428.078	272.778 381.966	342.247	350.917	353.171	345.600	337.275	313.126	328.937	261.542	……



9.2.3　X-射线荧光光谱分析法（XRF）

XFS在稀土材料分析中应用最广的是测定钐、铕、钆富集物中氧化钐（30%～55%）、氧化铕（7%～12%）、氧化钆（7%～12%）和氧化钇（1%～15%）。采用粉末稀释压片制样，利用含量或强度数学模型计算，进行X射线荧光光谱分析。称取约0.30 g试样，以盐酸（1+1）溶解后，进行草酸稀土沉淀，在850℃高温炉中灼烧后，置于干燥器中冷却至室温。分别称取0.100 0 g混合稀土氧化物（分别称取纯度为99.99%的各单一稀土氧化物0.0500 g，混合后研磨制备）作为监控样品；0.100 0 g处理后的试样为被测样品；按测定范围及与实际试样相近的含量配制标准系列溶液并经草酸沉淀后灼烧为氧化物作为标准系列样品。上述三种样品分别与0.900 0 g纤维素粉（微晶形）于玛瑙研钵中研磨10 min，在2.44×10^5 Pa压力下压制成$\phi32$ mm的样片，于60～70℃烘干1 h。通道条件：激发电压60 kV，激发电流40 mA，细准直器（150 μm），流气正比计数器，真空光路，测量时间40 s，其他条件见表3.2-45。

表3.2-45　XFS的分析条件

元素	线条	晶体	波高		2θ	正偏角	负偏角
			上限/%	下限/%	(°)	(°)	(°)
La	Lα1	LiF200	74	8	83.005	0.00	0.00
Ce	Lα1	LiF200	72	8	79.090	0.00	0.00
Pr	Lβ1	LiF200	72	8	68.275	0.00	0.00
Nd	Lα1	LiF220	76	10	112.64	0.00	0.00
Sm	Lα1	LiF220	72	10	101.130	0.00	0.00

续表3.2-45

元素	线条	晶体	波高		2θ	正偏角	负偏角
			上限/%	下限/%	(°)	(°)	(°)
Eu	Lα1	LiF220	72	10	96.205	0.00	0.00
Gd	Lβ1	LiF220	70	10	80.815	0.00	0.00
Tb	Lα1	LiF220	72	10	87.820	0.00	0.00
Dy	Lα1	LiF220	72	12	84.094	0.00	0.00
Y	Kα	LiF200	68	6	23.910	1.50	1.50

氧化钇采用两点法扣除背景，其余成分采用固定背景法扣除背景，谱线的干扰校正采用干扰系数法。利用数学校正模型进行回归分析，求出回归系数，存入计算机，计算机软件自动计算含量并输出分析结果。

9.2.4　电感耦合等离子体质谱分析法（ICP-MS）

ICP-MS分析中，一般采用硝酸（1+1）分解样品，根据待测定组分的含量，制备成基体浓度不大于1 mg/mL的（1+99）硝酸溶液。测定时采用内标法校正基体效应，通常选用铯、铊或铟为内标元素。稀土杂质和非稀土杂质测定元素同位素质量数见表3.2-46，其中带*的同位素需经分离后测定。对于测定元素有干扰的基体，采用C272微型柱分离基体后进行ICP-MS测定。分离-测定的试样经硝酸（1+1）分解样品后蒸至近干，用分离所用淋洗液溶解残渣并以此溶液定容，按表3.2-47所列分离条件在稀土微柱分离装置上分离基体，收集待测稀土杂质。稀土中稀土成分测定范围为：0.000 05%～0.5%（质量分数）。

表3.2-46　不同稀土基体中各杂质元素的ICP-MS分析同位素质量数

基体	被测稀土元素及其分析同位素质量数														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
镧	…	140，142	141	146	147	151	158	159	163	165	166，168	169	174	175	89
铈	139	…	141	146	147	151	160	159	163	165	166，168	169	174	175	89
镨	139	140	…	146	147	151	155，156 160	159	163	165	166，168	169	174	175	89
钕	139	140	141	…	152	153	155，156 157	159 *	163 *	165 *	168，170	169	174	175	89
钐	139	140	141	142	…	151	157	159	162 *	165 *	167 *	169 *	174	175	89
铕	139	140	141	146	147	…	157	159	163	165	166	169 *	174	175	89
钆	139	140	141	146	147	151	…	159	163	165	166	169	174 *	175 *	89
铽	139	140	141	146	147	153	155	…	163	165	166	169	171	175 *	89
镝	139	140	141	146	147	153	155	159	…	165	167	169	171，173	175	89
钬	139	140	141	146	147	153	157	159	161	…	168，170	169	174	175	89
铒	139	140	141	146	147	153	157	159	161	165	…	169	174	175	89
铥	139	140	141	146	147	153	157	159	161	165	166	…	174	175	89
镱	139	140	141	146	147	153	155	159	163	165	166	169	…	175,177, 179	89
镥	139	140	141	146	147	153	157	159	161	165	166	169	171	…	89
钇	139	140	141	146	147	153	157	159	163	165	166	169	174	175	…
钪	139	140	141	146	147	153	157	159	163	165	166	169	174	175	89



续表 3.2-46

基体	被测非稀土组分及其分析同位素质量数																
	氧化钴	氧化锰	氧化铅	氧化镍	氧化镁	氧化铁	氧化镉	氧化铜	氧化锌	氧化铝	氧化铬	氧化钡	氧化锶	氧化钼	铟内标	Ti	W
稀土金属及其氧化物	59	55	208	58，60	24	57，54	114	63	64，66	27	52	138（La基体用137，Ce基体134）	88（Y基体用86）	98	115	48	184

注：测量含钛和钨的稀土金属及氧化物试样处理：称取0.100 0～0.200 0 g试样置于100 mL聚四氟乙烯烧杯中。将除二氧化铈外的试样加入5 mL硝酸（1+1）和10 mL硫磷混酸（硫酸+磷酸+水=30+15+60），加热至冒烟2～3 min，取下，冷却，转入100 mL容量瓶，以水定容。分取5.00 mL该试液于25 mL比色管中，加入2.50 mL内标溶液（1 μg/mL），以水定容。对二氧化铈试样则加入5 mL硝酸（1+1）和1.5 mL过氧化氢，加热溶至清亮并赶尽气泡。再加入10 mL硫磷混酸（硫酸+磷酸+水=30+15+60），加热至冒烟2～3 min，取下，冷却。将其转入100 mL容量瓶，以水定容。分取5.00 mL该试液于25 mL比色管中，加入2.50 mL内标溶液（1 μg/mL），以水定容。标准系列溶液与被测溶液保持相同酸度及内标浓度。

表 3.2-47 金属钕、钐、铕、钆和铽及其氧化物中稀土杂质元素的分离条件

基体元素	进样流速 /mL·min^{-1}	进样时间 /min	淋洗酸度 /mol·L（HCl）$^{-1}$	淋洗流速 /mL·min^{-1}	淋洗时间 /min	洗脱酸度 /mol·L（HCl）$^{-1}$	洗脱流速 /mL·min^{-1}	洗脱体积 /mL
Nd	1.0	1.0	0.020	1.5	12	0.50	1.0	6
Sm	1.0	1.0	0.030	1.5	18	0.50	1.0	6
Eu	1.0	1.0	0.060	1.0	10	0.50	1.0	6
Gd	1.0	1.0	0.070	1.0	20	0.50	1.0	6
Tb	1.0	1.0	0.080	1.5	20	0.50	1.0	6
分离柱	C272微型分离柱：柱床：23 mm×9mm ID，填料为含20% Cyanex 272的负载硅球（50 μm～70 μm）							
流路图	P1，P2—蠕动泵（两通道，可调速）；V1，V2，V3—旋转阀；CL—C272微型分离柱；R—返回；H—淋洗液管路；S—取样管；E—洗脱液管路；C—收集液；W—废液；A，B—阀位 平衡—V1A-V2A-V3A；进样—V1B-V2A-V3A；淋洗（分离基体）—V1A-V2A-V3A；洗脱—V1A-V2B-V3A；收集待测组分—V1A-V2B-V3B；再生—V1A-V2B-V3A							

编写：李莎莎（上海材料研究所）
陶美娟（上海材料研究所）
戴亚明（上海材料研究所）
马冲先（上海材料研究所）
张宏鹤（上海材料研究所）
刘 英（北京有色金属研究总院）
伍 星（北京有色金属研究总院）
郑永章（北京有色金属研究总院）

第3章　无机非金属材料分析方法

无机非金属材料通常分为传统无机非金属材料和新型无机非金属材料。前者指以硅酸盐为主要成分的一些材料，如水泥、玻璃、耐火材料等。后者主要是指氧化物、氮化物等以及其他无机非金属化合物经特殊工艺或方法制成、具有特殊性质和用途的材料。化学组成是决定这些材料性能的重要因素，本章内容包括常见无机非金属材料和常见的制备原料的化学成分常见分析方法。

1　原材料分析方法

1.1　常见氧化物的分析

氧化物的分析通常是指纯度较高的原料的分析，例如氧化铝的分析，一般是指纯度在98.5%以上的样品，含量低的样品必须考虑杂质元素的干扰，进行掩蔽或分离。具体分析方法见表3.3-1。

表3.3-1　常见氧化物主成分的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	EDTA滴定法 $w(Al_2O_3)>98.5\%$	称取0.2000 g试样置于铂坩埚中，用2 g硼砂，2 g无水碳酸钠混匀，熔融至试样完全分解，冷却。熔块用15 mL盐酸、100 mL水溶于250 mL烧杯中，移入250 mL容量瓶。分取50.00 mL溶液置于250 mL烧杯中，用滴定管定量加入EDTA标准溶液（0.02 mol/L），过量3～5 mL，加热至近70℃，加1滴对硝基苯酚指示剂溶液（2 g/L），用氨水（1+1）调至溶液刚变黄色，再用盐酸（1+1）调至溶液刚变无色，过量1滴，此时pH约为5左右，加5 mL乙酸铵缓冲溶液（300 g/L）。煮沸3 min，冷却。加6～8滴PAN指示剂溶液（1 g/L），用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）回滴。近终点时加10 mL乙醇，继续滴定至紫红色或深蓝色为终点。按理论计算 Al_2O_3 含量
As_2O_3	碘量法	称取0.1500 g试样置于250 mL烧杯中，用水润湿，加10 mL氢氧化钠溶液（80 g/L），低温加热，溶解后冷却，用水稀释至50 mL，加1～2滴酚酞指示剂溶液（10 g/L乙醇溶液），用硫酸（1+1）调至所呈现的红色刚消失，并过量1滴，加50 mL碳酸氢铵溶液（12 g碳酸氢铵溶于300 mL水中，使用前加入少许淀粉溶液，用碘标准溶液滴定至刚呈蓝色），加5 mL淀粉溶液（10 g/L），用碘标准溶液（0.05 mol/L）滴定至蓝紫色不消失为终点。按理论计算 As_2O_3 含量
BeO	重量法	称取0.1000 g试样置于100 mL烧杯中，加5 mL硫酸（1+1），加热溶解，冷却后移入250 mL烧杯中[如有硅酸析出，用中速滤纸过滤，以硫酸（1+99）充分洗涤]，用水稀释至约100 mL，加2 mL EDTA溶液（100 g/L），加热，加1滴甲基红指示剂溶液（1 g/L乙醇溶液），滴加氨水（1+1）至溶液变黄，再过量数滴，煮沸。稍冷，每100 mL加8 mL氨水，搅匀，此时pH应为10左右，放置过夜。用定量慢速滤纸过滤，以硝酸铵溶液（20 g/L）洗涤烧杯和滤纸后，将沉淀连同滤纸置于已恒重的铂坩埚中，烘干，灰化，在1 100～1 200℃灼烧至恒重。按理论计算BeO含量
Bi_2O_3	EDTA滴定法	称取0.2000 g试样置于250 mL烧杯中，加5 mL硝酸，低温加热，溶解至清。加10 mL酒石酸（20 g/L），加10 mL水，冷却后加1.5 g硫脲，溶解。加氨水（1+1）至刚生成沉淀。以水稀释至40～50 mL，用硝酸（1+2）调节pH至2，用EDTA标准溶液（0.02 mol/L）滴定至黄色消失即为终点。按理论计算 Bi_2O_3 含量
CaO	EDTA滴定法	称取0.1000 g试样置于250 mL烧杯中，用少量水润湿，加50 mL盐酸（1+1），使试样溶解，煮沸3～5 min，冷却。加30 mL水，5 mL三乙醇胺溶液（1+3），摇动下滴加氢氧化钠溶液（100 g/L），当溶液刚成浑浊时，加钙羧酸指示剂0.1 g（1 g钙羧酸与50 g氯化钠混匀，研细），继续滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）至溶液由蓝色变为酒红色，过量0.5 mL。用EDTA标准溶液（0.05 mol/L）滴定至溶液由酒红色转变为纯蓝色为终点。按理论计算CaO含量
CoO	亚硝酸钴钾重量法	称取0.5000 g试样置于400 mL烧杯中，用水润湿，加40 mL盐酸、10 mL硝酸，低温分解，待样品完全分解浓缩至体积约3 mL，加5 mL硫酸，加热至冒尽 SO_3，取下，冷却。用少量水淋洗表面皿及杯壁，加60 mL水，搅拌，加热至煮沸，取下，冷却，加2 g酒石酸，搅匀。用氢氧化钾溶液（100 g/L）中和至少量沉淀，再用冰乙酸中和至沉淀恰好溶解并过量8 mL，加热近沸，取下，在不断搅拌下慢慢加入70 mL亚硝酸钾溶液（500 g/L），充分搅拌后，在（85±5）℃水浴中保温0.5 h，取下，冷却，静置1 h以上。用已恒重的4#玻璃过滤坩埚，减压过滤，用亚硝酸钾洗液（30 g/L）（亚硝酸钾30 g，溶于800 mL水中，加冰乙酸8 mL，用水稀释至1 L，摇匀。必要时过滤。）洗涤5次，用乙醇洗液（4+1）洗涤15次，最后用丙酮洗涤1次，将坩埚连同沉淀放入150℃烘箱中烘1.5 h，取出坩埚置于干燥器中，冷却至室温，称重。重复至恒重。按理论计算CoO含量
Cr_2O_3	氧化还原滴定法	称取0.1000 g试样置于镍坩埚中，用3 g氢氧化钠和1～2 g过氧化钠熔融至试样完全分解，冷却。将坩埚放入400 mL烧杯中，用水浸出熔块，洗出坩埚，加150 mL水，煮沸10 min，稍冷。慢慢加硫酸（1+1），使溶液酸化并过量15 mL。加5 g过硫酸铵，5 mL硝酸银溶液（10 g/L），煮沸20 min，冷至室温。加10 mL硫磷混合酸（硫酸150 mL和磷酸150 mL，分别慢慢倒入700 mL水中）、4滴铬指示剂溶液（邻二氮杂菲0.595 g和 $FeSO_4$ 0.278 g溶于100 mL水中），用硫酸亚铁铵标准溶液（0.05 mol/L）滴定至微红色即为终点。按滴定度计算 Cr_2O_3 含量



续表 3.3-1

测定项目	分析方法	方法提要
Fe_2O_3	氧化还原滴定法	称取0.200 0 g试样置于400 mL锥形瓶中，加15 mL盐酸（1+1），低温，待试样分解无黑色小粒时停止加热，若长时间加热仍有黑色小粒，过滤，残渣置于铂坩埚中，灰化，1 000℃灼烧，用氢氟酸和硫酸处理，焦硫酸钾熔融，并入试液。将溶液煮至近沸，边摇边滴加氯化亚锡溶液（100 g/L）（50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 溶于100 mL盐酸中，加热溶解，冷却后，用水稀释至500 mL，混匀，投入少许锡粒，贮存于棕色瓶中），至溶液呈淡黄色，冷却。以水稀释至约150 mL，加8~10滴钨酸钠溶液（$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于水中，如浑浊，过滤，加磷酸5 mL，用水稀释至100 mL，混匀），用三氯化钛溶液｛1份体积三氯化钛溶液［$w(TiCl_3)=15\%$］与3份体积盐酸（1+1）混匀，贮存于冷暗处｝滴至产生较明显的蓝色，再小心滴加重铬酸钾标准溶液（0.05 mol/L）至蓝色正好褪去（不记读数）。加10 mL混合酸（于250 mL水中，加磷酸150 mL混匀，缓慢加硫酸100 mL，混匀，冷却），5滴二苯胺磺酸钠指示剂溶液（（2 g/L），立即用重铬酸钾标准溶液（0.05 mol/L）滴定至溶液由绿色变成紫色即为终点。按滴定度计算 Fe_2O_3 含量
MgO	EDTA滴定法	称取0.100 0 g试样置于250 mL烧杯中，用少量水润湿，加10 mL盐酸（1+1），使试样溶解，煮沸3~5 min（若有残渣，过滤），冷却。加水至100 mL，加5 mL三乙醇胺溶液（1+3）、10 mL氨水（1+1）、10 mL氨性缓冲溶液（pH10左右）及0.1 g铬黑T指示剂（1 g铬黑T与50 g氯化钠混匀，研细），用EDTA标准溶液（0.05 mol/L）滴定至溶液由紫红色转变为纯蓝色为终点。计算结果为钙镁合量，减去CaO量，即为MgO含量
MoO	EDTA滴定法	称取0.300 0 g试样置于100 mL烧杯中，加10 mL硫酸（1+1），5 mL硝酸（1+1），加热分解，并蒸发至硫酸冒烟5 min，冷却，将试液移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取25.00 mL于250 mL锥形瓶中，加10 mL盐酸羟胺溶液（100 g/L），准确加入EDTA标准溶液（0.01 mol/L），并过量3~5 mL，记下体积数，加热煮沸10 min，冷却。用氨水（1+1）及硫酸（1+9）调节溶液pH为2左右。再加热煮沸10 min，冷却至室温，加2滴二甲酚橙指示剂溶液（1 g/L），用硝酸铋标准溶液回滴至溶液呈橙红色。按理论计算MoO含量
Nb_2O_5	重量法	称取0.100 0 g试样置于100 mL石英烧杯中，用1 g硫酸铵，5 mL硫酸，加热冒烟至试料完全分解，冷却。加15 mL酒石酸溶液（100 g/L），溶液转移至400 mL烧杯中，加20 mL硫酸（1+1），用水稀释至100 mL。在冰水中冷至15℃以下，在搅拌下滴加25 mL铜铁试剂溶液（60 g/L），继续搅拌数分钟。放置15 min。用慢速滤纸过滤，将沉淀全部转移至滤纸上，用含铜铁试剂（10 g/L）和少许硫酸（1+99）的洗液洗涤烧杯和沉淀5~8次。将沉淀和滤纸移入已恒重的铂坩埚中，灰化后，于1 000℃灼烧至恒重。按理论计算 Nb_2O_5 含量
NiO	（1）丁二酮肟重量法	称取0.100 0 g试样置于100 mL烧杯中，加20 mL硝酸（1+1），低温溶解。移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取试液100.00 mL于400 mL烧杯中，用水稀释至200 mL，加20 mL酒石酸（100 g/L），用氨水（1+1）中和至碱性并过量5 mL，加5 mL过氧化氢（1+10），加热煮沸8~10 min，稍冷，滴加盐酸（1+1）调pH至5，加热至60~80℃，缓慢加入丁二酮肟乙醇溶液（10 g/L）（每0.01 g镍加6~7 mL），不断搅拌下滴加（1+1）氨水调节pH8~9，在充分搅拌1 min，在60℃水浴中温热30 min，用已恒重的3[#]玻璃过滤坩埚过滤，先用稀氨水（pH8.7，100 mL水中加4滴氨水）洗7~8次，再用水洗7~8次，于140~150℃烘至恒重。按理论计算NiO含量
	（2）EDTA滴定法	称取0.100 0 g试样置于100 mL烧杯中，加20 mL硝酸（1+1），低温溶解。移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取试液50.00 mL于400 mL烧杯中，用水稀释至200 mL，用氨水（1+1）中和至弱碱性，加5 mL三乙醇胺（1+4）及少许抗坏血酸，加紫脲酸胺（1 g紫脲酸胺与50 g氯化钠混合研匀，贮于棕色瓶中）少许，溶液应为橙黄色，加5 mL缓冲溶液（pH10），溶液转为黄色。加热至50℃左右，用EDTA标准溶液（0.02 mol/L）滴定至蓝紫色。按理论计算NiO含量
PbO	EDTA滴定法	称取0.180 0 g试样置于250 mL烧杯中，加10 mL硝酸（1+1），加几滴过氧化氢，加热至试料全部溶解，煮沸片刻，用水稀释至50 mL，加EDTA标准溶液（0.02 mol/L）并过量3~5 mL。加1滴对硝基苯酚指示剂溶液（2 g/L），用盐酸（1+1）和氨水（1+1）调至溶液刚呈无色，加5 mL乙酸铵缓冲溶液（300 g/L）、0.5 g氟化铵、5~6滴PAN指示剂溶液（1 g/L乙醇溶液），用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）回滴至紫红色或紫色为终点（近终点时加乙醇10 mL）。按理论计算PbO含量
Sb_2O_3	氧化还原滴定法	称取0.120 0 g试样置于300 mL锥形瓶中，用水润湿，加15 mL硫酸，加热至冒烟，至样品全部溶解，取下冷却加入0.3 g硫酸联胺，加热冒硫酸烟5 min，冷却，加水70 mL，煮沸3~5 min，冷至50℃左右，加25 mL盐酸（1+1），加热至80~90℃，加1滴甲基橙指示剂溶液（1 g/L），在不断振荡下，用溴酸钾标准溶液（0.05 mol/L）滴定，临近终点时，再加热至80~90℃，加1滴甲基橙指示剂溶液（1 g/L），继续滴定至红色退去为终点。按滴定度计算 Sb_2O_3 含量
TiO_2	（1）EDTA滴定法	称取0.250 0 g试样置于铂坩埚中，用3 g焦硫酸钾熔融，待试样完全分解后，冷却。以硫酸（5+95）洗出熔块，温热溶解，冷却。移入250 mL容量瓶，以硫酸（5+95）稀释至刻度，摇匀。分取试液50.00 mL试液于400 mL烧杯中，加10 mL过氧化氢，准确加入EDTA标准溶液（0.02 mol/L），过量3~7 mL，用水稀释至300 mL，以氨水（1+1）调pH至1.7~2，加6滴二甲酚橙指示剂溶液（2 g/L），用硝酸铋标准溶液（0.02 mol/L）回滴至溶液呈橙红色即为终点。按理论计算 TiO_2 含量



续表 3.3-1

测定项目	分析方法	方 法 提 要
TiO_2	(2) 氧化还原滴定法	称取0.2500 g试样，溶解方法同上。以硫酸（5+95）洗出熔块于500 mL锥形瓶中，温热溶解，加20 mL硫酸（1+1）、35 mL盐酸，用水稀释至100 mL，摇匀。加2 g铝箔，装上哥氏漏斗，漏斗内装碳酸氢钠饱和溶液，使试液与空气隔绝。当反应激烈时，用冷水冷却，在大部分铝箔溶解后，加热至沸，使铝箔完全溶解，并继续煮沸10 min。然后将锥形瓶放在流水中冷却至室温（需随时往哥氏漏斗中加碳酸氢钠饱和溶液）。取下哥氏漏斗，用水冲洗后，加10 mL硫氰酸铵（400 g/L），立即用硫酸亚铁铵标准溶液（0.05 mol/L）滴定至红色，30 s内不褪色即为终点。按滴定度计算 TiO_2 含量
ZnO	EDTA滴定法	称取0.1500 g试样置于300 mL烧杯中，用水润湿，加3 mL盐酸（1+1），加热至试样完全溶解。用水稀释至150 mL，用滴定管定量加入部分EDTA标准溶液（0.05 mol/L），加3 mL氨水（1+1），5 mL氨性缓冲溶液（pH10左右），0.1 g铬黑T指示剂，用EDTA标准溶液（0.05 mol/L）继续滴定至溶液由紫红色转变为纯蓝色为终点。按理论计算ZnO含量
ZrO_2+HfO_2	(1) EDTA滴定法	称取0.2000 g试样置于盛有3 g硼砂（已脱水）的铂坩埚中，再加入3 g碳酸钠，逐渐升高温度，然后高温熔融至试样完全分解。熔融时要时常摇动坩埚，以防试样沉积于坩埚底部。冷却，放入250 mL烧杯中，加水80 mL，加28 mL盐酸，小火加热，浸出熔块，洗净并取出坩埚。试液用小火继续加热至澄清，冷却后移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取50.00 mL试液于250 mL烧杯中，用水稀释至约100 mL，添加适量盐酸以保持在盐酸（1+9）酸度下，加入2.5 mL盐酸羟胺（50 g/L），煮沸，加4滴二甲酚橙指示剂溶液（0.5 g/L），用EDTA标准溶液（0.01 mo/L）滴定至红色消失，再加热煮沸，继续滴定至红色消失。如此反复，直至煮沸时红色不再出现为终点。按理论计算 ZrO_2+HfO_2 含量
	(2) 重量法 $w(ZrO_2+HfO_2)$：75～99%	称取试样0.2000 g置于聚四氟乙烯密封溶样器的反应杯中（随同作空白试验），加3 mL氢氟酸于（140±10）℃烘箱中保温溶解50 min，取出，冷却至室温，取出反应杯，将溶液移入100 mL铂皿中，加2 mL硫酸，加热至冒尽白烟，冷却。加10 mL盐酸溶解盐类后，移入250 mL烧杯中，并加水至100 mL，加3滴酚酞指示剂溶液（10 g/L），滴加氨水至溶液变红色，过量数滴，加热煮沸，取下。趁热用中速定量滤纸过滤，并用pH8的微氨性热水洗涤烧杯和沉淀7次。将沉淀和滤纸放回原烧杯中，加25 mL盐酸，溶解沉淀并捣碎滤纸，加水至100 mL，煮沸，取下，加50 mL苦杏仁酸溶液（160 g/L），继续加热煮沸，移至沸水浴中，保温2 h。以中速定量滤纸过滤，用洗涤液（25 g苦杏仁酸溶于500 mL水中，加盐酸10 mL）洗涤沉淀和滤纸6～8次。将沉淀连同滤纸置于已恒重的瓷坩埚中，低温灰化，在900℃高温炉中灼烧至恒重。按理论计算 ZrO_2+HfO_2 含量
稀土氧化物	(1) 重量法	称取0.3000 g试样置于300 mL烧杯中加，加水20 mL，5 mL盐酸（1+1），1 mL过氧化氢，低温至溶解完全，蒸发至1 mL左右。加20 mL水，加热使盐类溶解至清。过滤，用盐酸洗液（2+98）洗烧杯和滤纸5～6次，滤液和洗液收集于300 mL烧杯中。加水稀释至100 mL，煮沸滴加氨水（1+1）至刚出现沉淀，加0.1 mL过氧化氢，20 mL氨水（1+1），煮沸。用中速定量滤纸过滤。沉淀用氯化铵-氨水溶液（2 g氯化铵和氨水2 mL，溶于100 mL水中）洗4～5次，弃去滤液。将沉淀连同滤纸放入原烧杯中，加10 mL盐酸（1+1），加热使沉淀溶解。加100 mL水，煮沸。加入50 mL近沸的草酸溶液（50 g/L），用氨水（1+1）、盐酸（1+1）调节pH为2.0（用精密pH试纸指示）。煮沸或于80～90℃保温40 min，冷却至室温，放置2 h。用慢速定量滤纸过滤，用草酸洗液（2 g/L）洗烧杯和沉淀4～5次。将沉淀连同滤纸放入于1000℃灼烧至恒重的铂坩埚中，低温灰化，于1000℃灼烧至恒重。此值与空坩埚的差值即为稀土氧化物的总量
	(2) EDTA滴定法	称取0.6000 g试样置于100 mL烧杯中加，加5 mL盐酸（1+1），1 mL过氧化氢，低温至溶解完全，蒸发至1 mL左右。加10 mL水，加热使盐类溶解至清，冷却，移入100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。分取10.00 mL试液于250 mL锥形瓶中，加40 mL水，0.2 g抗坏血酸，2 mL磺基水杨酸溶液（100 g/L），用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节pH为5～5.5，加5 mL六亚甲基四胺缓冲溶液（1L溶液中含200 g六亚甲基四胺和35 mL盐酸），加2滴二甲酚橙，用EDTA标准溶液（0.02 mol/L）滴定至溶液由紫红色变为亮黄色为终点。按理论计算其含量

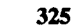
1.2 黏土的分析

黏土是典型的硅酸盐材料，是玻璃、陶瓷、耐火材料的重要原料之一。其主要成分有硅、铝，另外还有少量的钠、钙、钾、钛、铁等，具体的分析方法见表3.3-2。

表 3.3-2 黏土的分析方法

测定项目	分析方法	方 法 提 要
Al_2O_3	(1) 氟化物释放-络合滴定法 $w(Al_2O_3)$：10%～40%	称取0.5000 g试样置于盛有2～3 g混合熔剂（2份无水 Na_2CO_3，和1份无水硼砂混匀研细，贮于磨口瓶中）的铂坩埚中，混匀。另取1 g混合熔剂覆盖其上，加盖置于高温炉中，从室温开始升至1000℃熔融，保持20～30 min，取出坩埚，冷却。将坩埚置于盛有100 mL热水的烧杯中，浸出熔块，并用玻璃棒压碎，加10 mL盐酸，搅拌使溶解，低温加热煮沸至无小气泡。用水洗出坩埚及盖，冷却。移入250 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。此溶液为（A）溶液，可供测定 Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、CaO和MgO用 分取（A）液25.00 mL于250 mL烧杯中，加入过量的EDTA标准溶液（0.015 mol/L）（视 Al_2O_3 含量而定，一般EDTA过量3～5 mL左右）。加热至60～70℃，加1滴对硝基苯酚指示剂溶液（2 g/L），用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调至黄色变无色。加5 mL乙酸铵缓冲溶液（300 g/L），煮沸3 min。在冷水中冷却至室温，加6滴PAN指示剂溶液（1 g/L），用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）回滴，近终点时，加10 mL无水乙醇，继续滴定至溶液呈紫红色或蓝色（不计量）。加2 g氟化铵，加热微沸3～5 min，冷却，用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）滴定至终点。根据第二次滴定所耗硫酸铜标准溶液的体积计算试样中的 Al_2O_3 的含量，计算结果为铝钛含量，减去 TiO_2 量，即为 Al_2O_3 的含量





续表 3.3-2

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	(2) 铜铁试剂萃取分离-络合滴定法 w (Al_2O_3): 10% ~ 40%	分取上法 (A) 液 25.00 mL 于 125 mL 分液漏斗中，加 5 mL 盐酸 (1+1)，滴加铜铁试剂溶液 (50 g/L) 至沉淀完全。加 10 mL 三氯甲烷，振荡 1 min，分层后弃去有机相。再加 1 mL 铜铁试剂溶液 (50 g/L) 和 10 mL三氯甲烷，振荡 0.5 min，分层后弃去有机相。再加 10 mL 三氯甲烷重复萃取一次。将水相移入 250 mL烧杯中，用水洗净分液漏斗，加入过量的 EDTA 标准溶液 (0.015 mol/L) (视 Al_2O_3 含量而定，一般 EDTA 过量 3 ~ 5 mL 左右)。加热至 60 ~ 70℃，加 1 滴对硝基苯酚指示剂溶液 (2 g/L)，用氨水 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调至黄色变无色。加 5 mL 乙酸铵缓冲溶液 (300 g/L)，煮沸 3 min。在冷水中冷却至室温，加 6 滴 PAN 指示剂溶液 (1 g/L)，用硫酸铜标准溶液 (0.02 mol/L) 回滴，近终点时，加 10 mL 无水乙醇，继续滴定至溶液呈紫红色或蓝色。按理论计算 Al_2O_3 含量
CaO	EDTA 滴定法 w (CaO) >0.5%	分取前述 (A) 液 100.00 mL 于 250 mL 烧杯中，加热煮沸，加 1 滴甲基红指示剂溶液 (1 g/L)，用氨水 (1+1) 和盐酸 (1+1) 调至黄色，并过量 3 滴氨水 (1+1)，加热煮沸，用快速滤纸过滤，以氯化铵溶液 (20 g/L) 洗涤沉淀和烧杯，滤液和洗液收集于 250 mL 容量瓶中，供测钙镁用。此溶液为 (B) 溶液。分取 (B) 溶液 25.00 ~ 50.00 mL (视 CaO 含量而定)，加入 15 mL 氟化钾溶液 (20 g/L)，搅拌并放置 3 ~ 5 min，然后用水稀释至 250 mL 左右。加 5 mL 三乙醇胺溶液 (1+1)，5 mL 酒石酸钾钠溶液 (100 g/L) 及适量的 CMP 指示剂 (准确称取 1 g 钙黄绿素，1 g 甲基百里香酚蓝，0.2 g 酚酞，与已在 105 ~ 110℃烘干过的硝酸钾 50 g 混合研细，保存在磨口瓶中备用)，在搅拌下加入氢氧化钾溶液 (200 g/L) 至出现绿色荧光后再过量 2 mL (此时溶液的 pH 在 13 以上)，用 EDTA 标准溶液 (0.005 mol/L) 滴至绿色荧光消失并呈现红色，即为终点。按理论计算 CaO 含量
Fe_2O_3	(1) 硫氰酸盐光度法 w (Fe_2O_3): 0.1% ~ 2%	分取前述 (A) 液 10.00 ~ 25.00 mL (视 Fe_2O_3 含量而定) 于 100 mL 容量瓶中，随同做空白试验，加水至 50 mL，加 2 mL 硝酸、1 滴过氧化氢 [w (H_2O_2) = 30%]，15 mL 硫氰酸钾溶液 (200 g/L) (每加一种试剂后均需摇匀)，用水稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于波长 520 nm 处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的 Fe_2O_3 含量
	(2) 磺基水杨酸光度法 w (Fe_2O_3): 0.1% ~ 8%	分取前述 (A) 液 10.00 ~ 20.00 mL (视 Fe_2O_3 含量而定) 于 100 mL 容量瓶中，随同做空白试验，加 10 mL磺基水杨酸溶液 (200 g/L)，滴加氨水 (1+1) 至溶液呈稳定的黄色后，再过量 4 mL，用水稀释至刻度，混匀。用 1 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于 420 nm 波长处测定吸光度，从工作曲线上查出相应的 Fe_2O_3 含量
	(3) 邻二氮杂菲光度法 w (Fe_2O_3): 0.01% ~ 2%	分取前述 (A) 液 10.00 ~ 20.00 mL (视 Fe_2O_3 含量而定) 于 100 mL 容量瓶中，随同做空白试验，加 5.0 mL盐酸羟胺 (10 g/L)，加 5 mL 邻二氮杂菲 (1 g 邻二氮杂菲溶于 1.5 ~ 2.5 mL 乙酸中，用水稀释至 1 000 mL，混匀)，加 25.0 mL 缓冲溶液 (272 g 乙酸钠溶于 500 mL 水中，加 240 mL 乙酸，用水稀释至 1 000 mL，混匀)，用水稀释至刻度，混匀，放置 10 min。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于 510 nm 波长处测定吸光度。从工作曲线上查出相应的 Fe_2O_3 含量
	(4) EDTA 滴定法 w (Fe_2O_3) >2%	分取前述 (A) 液 25.00 ~ 50.00 mL (视 Fe_2O_3 含量而定) 于 300 mL 烧杯中，加 15 滴磺基水杨酸钠指示剂溶液 (100 g/L)，用氨水 (1+1) 调节 pH 至 1.5 ~ 1.7 (以精密 pH 试纸检验)，用水稀释至 100 mL，加热至 70 ~ 80℃，用 EDTA 标准溶液 (0.005 mol/L) 滴定至溶液由紫色变为亮黄色 (或无色) 为终点 (终点时溶液温度应不低于 65℃)。按理论计算 Fe_2O_3 含量
K_2O、Na_2O	火焰光度法 w (K_2O、Na_2O): 0.1% ~ 3%	称取 0.100 0 ~ 0.200 0 g 试样 (视试样中 K_2O、Na_2O 含量而定) 于铂皿中，用少量水润湿，加 2 mL 硫酸 (1+1)、15 mL 氢氟酸，低温加热分解至冒尽白烟，取下，稍冷。加 8 mL 盐酸 (1+1) 及 30 mL 水，低温加热至盐类溶解，取下，加 1 滴甲基红指示剂溶液 (2 g/L)，用氨水 (1+1) 中和至黄色，加 10 mL 碳酸铵溶液 (100 g/L)，搅拌。低温加热 20 min。用快速滤纸过滤，以热水洗涤，滤液和洗液收集于 100 mL 容量瓶中，冷却。用盐酸 (1+1) 中和至溶液呈微红色，用水稀释至刻度，摇匀 按照所用仪器的特性，选择适宜的测量条件，于火焰光度计波长 766 ~ 770 nm 处，以水调零，同时测量试液和钾标准溶液的发射强度并减去随同试样空白溶液的发射强度，由工作曲线上查出相应的 K_2O 量 于火焰光度计波长 589 ~ 590 nm 处，以水调零，同时测量试液和钠标准溶液的发射强度并减去随同试样空白溶液的发射强度，由工作曲线上查出相应的 Na_2O 含量
MgO	EDTA 滴定法 w (MgO) >0.5%	分取前述 (B) 液 25.00 ~ 50.00 mL (视 CaO、MgO 含量而定) 于 400 mL 烧杯中，加入 15 mL 氟化钾溶液 (20 g/L)，搅拌并放置 3 ~ 5 min，然后用水稀释至 250 mL 左右。加 5 mL 三乙醇胺溶液 (1+1)，5 mL 酒石酸钾钠溶液 (100 g/L)，搅拌。用氨水 (1+1) 调节溶液 pH 约为 10，加 10 mL 氨水-氯化铵缓冲溶液 (pH = 10，氯化铵 67.5 g溶于 570 mL 氨水中，用水稀释至 1 L，摇匀) 及适量的 K-B 指示剂 (1 g 酸性铬蓝 K、2.5 g 萘酚绿 B 与已在 105 ~ 110℃烘干过的硝酸钾 50 g 混合研细，保存于磨口瓶中备用)，用 EDTA 标准溶液 (0.005 mol/L) 滴至纯蓝色，即为终点。此为钙镁合量，减去 CaO 含量，即为 MgO 含量
P_2O_5	铋钼蓝光度法 w (P_2O_5): 0.05% ~ 0.25%	称取 0.200 0 g 试样置于铂坩埚中 (随同做空白试验)，加 5 mL 盐酸，1 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸，于低温电炉上加热蒸发至冒浓白烟，冷却。再加 5 mL 盐酸，5 mL 氢氟酸加热蒸发至浓白烟冒尽。取下，冷却。加 2 g 混合熔剂 (1.5 份无水碳酸钠，1.5 份无水碳酸钾与 0.7 份硼酸混匀研细，贮于磨口瓶中)，加盖置于约 800℃的高温炉中，然后升温至 1 100 ~ 1 150℃保持 20 ~ 40 min，待试样完全分解，取出坩埚，冷却。将坩埚置于盛有煮沸的 10 mL 盐酸 (1+1) 和水 50 mL 的 250 mL 烧杯中，加热至盐类溶解，用水洗出坩埚及盖，冷却，移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。分取试液 20.00 mL，置于 50 mL 容量瓶中，



续表 3.3-2

测定项目	分析方法	方法提要
P_2O_5	铋钼蓝光度法 $w(P_2O_5)$：0.05%～0.25%	加2滴对硝基苯酚乙醇溶液（10 g/L），用氢氧化钾溶液（300 g/L）中和至黄色，再用盐酸（1+1）中和至无色，加5 mL盐酸（4+96），加5 mL抗坏血酸-盐酸羟胺-硝酸铋混合溶液［5 g $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于20 mL盐酸（1+1）中。另取25 g抗坏血酸与25 g盐酸羟胺溶于480 mL盐酸（1+47）中。将上述两种溶液合并，混匀］，加5 mL钼酸铵-酒石酸钾钠混合溶液（10 g钼酸铵和20 g酒石酸钾钠溶于500 mL水中），用水稀释至刻度，摇匀，放置20～30 min。用3 cm吸收皿，以试剂空白为参比，于波长740或700 nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的 P_2O_5 含量
SiO_2	（1）氟硅酸钾滴定法 $w(SiO_2)$：40%～70%	称取0.100 0 g试样置于铂坩埚内，加2～3 g碳酸钾混匀，另取1 g碳酸钾覆盖其上，加盖置于约800℃的高温炉中，然后升温至1 100～1 150℃保持20～40 min，待试样完全分解，取出坩埚。用热水将熔块洗入250 mL塑料烧杯中，加15 mL硝酸，保持总体积在40 mL左右。将塑料烧杯浸在冰水浴中，冷却，加10 mL氟化钾（150 g/L），2～3 g氯化钾，搅拌5 min，压碎未溶的氯化钾颗粒。用塑料漏斗及中速滤纸过滤，用氯化钾乙醇溶液（50 g/L）洗涤烧杯和沉淀各3次。将滤纸连同沉淀放入原烧杯中，沿杯壁加入10 mL氯化钾乙醇溶液（50 g/L），5滴酚酞指示剂溶液（10 g/L），用氢氧化钠标准溶液（0.15 mol/L）中和未洗净的酸，至酚酞变红。用滤纸擦洗烧杯四周，若红色消失，继续用氢氧化钠标准溶液中和至酚酞刚变红，重复上述步骤直至红色不褪为止，不记氢氧化钠标准溶液体积数。然后沿杯壁加入200 mL沸水，并将烧杯浸入沸水浴中，立即用氢氧化钠标准溶液（0.15 mol/L）滴定，近终点时，再加10滴酚酞指示剂溶液，继续滴至微红色，经搅拌至微红色不消失即为终点，记下体积数。同时需作空白试验。按理论计算 SiO_2 含量
	（2）重量法 $w(SiO_2)$：40%～70%	称取0.500 0 g试样，同上法溶解。将坩埚放入250 mL瓷蒸发皿中，用热水浸出熔块，加10 mL盐酸（1+1），加热使熔块溶解，用水洗出坩埚及盖。将瓷皿置于沸水浴上，蒸至无盐酸气味，稍冷。加10 mL盐酸（1+1），搅拌，静置5～10 min，加60～70 mL沸水，充分搅拌，使可溶性盐类溶解，用慢速定量滤纸过滤，用盐酸溶液（5+95）洗涤瓷皿和沉淀数次。再用热水洗至无氯离子。收集滤液及洗液于瓷皿中，置于沸水浴中，重复上述操作。将两次沉淀连同滤纸置于铂坩埚中，低温灰化，放入1 050～1 100℃高温炉中灼烧1 h，取出置于干燥器中，冷却至室温，称量，如此反复操作直至恒重。沉淀用水润湿，加2～3滴硫酸（1+1）、5 mL氢氟酸，低温蒸至冒白烟，取下冷却，加2～3 mL氢氟酸，蒸干，升温至冒尽白烟。放入1 050～1 100℃高温炉中灼烧1 h，取出置于干燥器中，冷却至室温，称量，如此反复操作直至恒重。两者恒重的差值即为 SiO_2 含量
TiO_2	（1）DAM光度法 $w(TiO_2)$：0.02%～2%	分取前述（A）液10.00～25.00 mL（视 TiO_2 含量而定）于100 mL容量瓶中，随同做空白试验，加水至50 mL，加10 mL盐酸（1+1），摇匀放置3～5 min，加10 mL抗坏血酸（10 g/L），加二胺替比林甲烷（DAM）溶液（20 g/L），用水稀释至刻度，摇匀，放置40 min。用1 cm吸收皿，以试剂空白为参比，于波长390 nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的 TiO_2 含量
	（2）过氧化氢光度法 $w(TiO_2)$：0.5%～10%	分取前述（A）液25.00 mL于100 mL烧杯中，加10 mL硫酸（1+1），加热蒸发至冒白烟，冷却，用水冲洗，继续蒸发至20 mL，取下冷却，用水冲洗，移入100 mL容量瓶中（如有硅析出需过滤），用水稀释至刻度，摇匀。分取试液25.00 mL两份，分别置于100 mL容量瓶中，其中一份加5 mL过氧化氢溶液［$W(H_2O_2)=3\%$］，另一份不加。用硫酸（5+95）稀释至刻度，摇匀。用1～3 cm吸收皿，以不加过氧化氢的为参比，于波长420 nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的 TiO_2 含量
	（3）钛铁试剂光度法 $w(TiO_2)$：0.01%～0.5%	分取前述（A）液20.00 mL（视 TiO_2 含量而定）于50 mL容量瓶中，随同做空白试验，加1滴对硝基苯酚指示剂溶液（2 g/L），用氢氧化钠（200 g/L）和盐酸（1+1）调至黄色变无色，过量2～3滴盐酸（1+1）。准确加入10 mL钛铁试剂（1，2二羟基苯3，5二磺酸二钠）（40 g/L），加10 mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液（pH4.7），加5 mg次亚硫酸钠，用水稀释至刻度，摇匀，放置10 min。用2 cm吸收皿，以试剂空白为参比，于波长395 nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的 TiO_2 含量
SO_3	硫酸钡沉淀重量法 $w(SO_3)$ >0.1%	称取0.500 0～1.000 0 g试样置于铂皿中，加2 mL硝酸、1 mL高氯酸和10 mL氢氟酸，于低温电炉上加热蒸发至白烟冒尽，冷却。再加1 mL高氯酸和5 mL氢氟酸重复处理1次。加20 mL水及8 mL盐酸（1+1），加热至盐类溶解，转移至300 mL烧杯中。加氨水（1+1）调pH为4，加5ml六亚甲基四胺溶液（200 g/L），加热微沸3～5 min。取下，趁热用快速滤纸过滤，用热水洗涤沉淀8～10次，弃去沉淀。滤液收集于400 mL烧杯中，加1 mL盐酸（1+1），加热微沸；在不断搅拌下，滴加5 mL氯化钡溶液（50 g/L），继续微沸10 min。取下，静置4 h以上或过夜。用慢速定量滤纸过滤，以温水洗涤至无氯离子反应为止［用硝酸银溶液（10 g/L）检验］。将滤纸及沉淀移入已恒重的铂（或瓷）坩埚中，灰化后，在850℃下灼烧30 min取出，放入在干燥器中冷却至室温，称量。反复灼烧，直至恒重。按理论计算 SO_3 含量
灼烧减量	重量法	称取1.000 0 g试样置于已恒重的铂坩埚中，将坩埚放入高温炉中，从低温开始，逐渐升温至1 000℃，灼烧1 h。取出坩埚置于干燥器中，冷却至室温，称重。重复灼烧至恒重。灼烧所损失的重量，即为灼烧减量

1.3 石英砂的分析

石英砂的主要成分是二氧化硅。一般依据二氧化硅及其他杂质含量的多少来划分矿石的级，因此分析工作必须严格要求。在破碎过程中，严禁引入其他物质。测定二氧化硅时，如果试样中杂质含量较高，生成的硫酸盐难以完全分解，就会导致结果偏低，应以硝酸代替硫酸，具体的分析方法见表3.3-3。



表 3.3-3　石英砂的分析方法

测定项目	分析方法	方　法　提　要
Cr_2O_3	DPC 光度法 $w(Cr_2O_3)$：0.000 1%～0.01%	称取 1.000 0 g 试样置于铂坩埚中，随同做空白试验，加 4 滴硫酸（1+1），10 mL 氢氟酸，低温至样品分解，高温冒烟近干，冷却。向坩埚中加 15 滴硫酸（1+1），0.5 mL 磷酸（1+1），少量水，低温溶解残渣，转移至 100 mL 烧杯中，坩埚用热水冲洗 2 次，洗液并入烧杯中，搅匀。加热至近沸，滴加高锰酸钾溶液（3 g/L）至红色并过量 4 滴，加热至微沸，保持 30 min，在加热过程中如红色变浅，补加高锰酸钾溶液，并控制溶液体积约为 25 mL。逐滴加入叠氮化钠溶液（2.5 g/L）至红色褪去（每加 1 滴煮 1～2 min），并过量 1 滴，继续加热 2 min，取下稍冷，将溶液移入 50 mL 容量瓶中，控制体积约为 45 mL，冷却至室温。加 2 mL 二苯基碳酰二肼（DPC）溶液（4 g/L，8 g 邻苯二甲酸酐加入 180 mL 无水乙醇中，置于热水浴中溶解。冷却后加 0.8 gDPC，搅拌，溶解后用无水乙醇稀释至 200 mL，混匀。如有不溶物需过滤，贮存于棕色瓶中。溶液若呈棕黄色或红棕色需另配），用水稀释至刻度，混匀，放置 3 min。用 1 cm 或 3 cm 吸收皿，在波长 550 nm 处，以试剂空白为参比，测定吸光度。从工作曲线上查出相应的 Cr_2O_3 含量
Fe_2O_3	邻二氮杂菲光度法 $w(Fe_2O_3)$：0.001%～0.1%	称取 0.300 0 g 试样置于铂坩埚中，随同做空白试验，加 4 滴硫酸（1+1），10 mL 氢氟酸，低温至样品分解，高温冒烟近干，冷却。加 1 mL 盐酸，用水冲洗坩埚壁和盖，低温溶解残渣，转移至 100 mL 容量瓶中，用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节 pH 为 3.5，加 5.0 mL 盐酸羟胺（10 g/L），加 5.0 mL 邻二氮杂菲（1 g 邻二氮杂菲溶于 1.5～2.5 mL 乙酸中，用水稀释至 1 000 mL，混匀），加 25.0 mL 缓冲溶液（272 g 乙酸钠溶于 500 mL 水中，加乙酸 240 mL，用水稀释至 1 000 mL，混匀），用水稀释至刻度，混匀，放置 10 min。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于波长 510 nm 处测定吸光度，从工作曲线上查出相应的 Fe_2O_3 含量
SiO_2	重量法 $w(SiO_2)$ > 98%	称取 1.000 0 g 试样置于铂坩埚中，将坩埚放入高温炉中，从低温开始，逐渐升温至 1 000℃，灼烧 1 h。取出坩埚置于干燥器中，冷却至室温，称重。重复灼烧至恒重。加 5 滴硫酸（1+1），10 mL 氢氟酸，加热分解后冒烟至干，再加 5 滴硫酸（1+1），2 mL 氢氟酸，蒸至近干。将坩埚放入 1 000℃高温炉中，灼烧 1 h。取出坩埚置于干燥器中，冷却至室温，称重。重复灼烧至恒重。前后二者的差值即为 SiO_2 的含量
灼烧减量	重量法	与 1.3 节表 3.3-3 中方法相同

1.4　硼酸和硼砂的分析

硼酸和硼砂是广泛使用的化工原料，主要成分是硼。硼酸是弱酸，滴定时加入甘露醇使其形成一种离解度强得多的络合酸，不产生可逆反应，精确完成酸碱中和滴定，具体的分析方法见表 3.3-4。

表 3.3-4　硼酸和硼砂的分析方法

测定项目	分析方法	方　法　提　要
硼酸中 B_2O_3	酸碱滴定法	称取 0.500 0 g 试样置于 300 mL 锥形瓶中，加 20 mL 刚煮沸的蒸馏水溶解，迅速冷却，加 2 滴酚酞乙醇溶液（5 g/L），用氢氧化钠标准溶液（0.5 mol/L）滴定至溶液呈微红色，加入 1 g 甘露醇，红色褪去，再用氢氧化钠标准溶液滴至微红，如此反复进行，直至红色不褪为止。按理论计算 B_2O_3 含量
硼砂中 B_2O_3 和 Na_2O	酸碱滴定法	称取 0.500 0 g 试样置于 300 mL 锥形瓶中，加 20 mL 刚煮沸的蒸馏水溶解，迅速冷却，加 2 滴甲基橙溶液（1 g/L），用盐酸标准溶液（0.5 mol/L）滴定至溶液呈微红，即为终点。按理论计算 Na_2O 含量 将上述测定氧化钠后的溶液，加氢氧化钠标准溶液（0.5 mol/L）调至溶液呈黄色，加 2 滴酚酞乙醇溶液（5 g/L），以下步骤同硼酸中 B_2O_3 测定。按理论计算 B_2O_3 含量

1.5　常见碳酸盐的分析

常见碳酸盐中有些物质的测定是利用其碳酸根与盐酸反应的特性进行，即为总碱量的测定；有些物质的测定是利用其金属离子的特性，与 EDTA 络合反应的，其检测方法与金属氧化物一致，不再赘述，通常是指纯度较高的原料的分析。具体的分析方法见表 3.3-5。

表 3.3-5　常见碳酸盐主成分的分析方法

测定项目	分析方法	方　法　提　要
$BaCO_3$	硫酸钡沉淀重量法	称取 0.500 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加 25 mL 水，盖上表面皿，加 5 mL 盐酸（1+3），待试样溶解后，加热至沸。待溶液澄清后，用慢速滤纸过滤，用热水洗涤残渣至无氯离子（用硝酸银溶液检验）。收集滤液及洗液于 400 mL 烧杯中，加水使溶液体积约 300 mL。加热至沸后，取下立即在不断搅拌下一次加入 10 mL 热的硫酸（1+15），移置 80℃水浴上保温 1 h。用慢速定量滤纸过滤，用热水洗涤沉淀至无氯离子（用硝酸银溶液检验）。将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中，低温灰化后，放在 800℃下的高温炉内灼烧至恒重。按理论计算其含量
K_2CO_3、Na_2CO_3、总碱量	滴定法	称取 1.700 0 g 试样置于锥形瓶中，加 50 mL 水溶解，加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂溶液 [3 份溴甲酚绿（1 g/L）和 1 份甲基红（1 g/L）混合]，用盐酸标准滴定溶液（1.0 mol/L）滴定至溶液由绿色变为暗红色。煮沸 2 min，冷却后继续滴定至暗红色，即为终点。同时做空白试验，按理论计算其含量
Li_2CO_3 总碱量	滴定法	称取 0.500 0 g 试样置于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 刚煮沸驱除 CO_2 的冷蒸馏水，准确加入 50 mL 盐酸标准滴定溶液（0.5 mol/L），微热 1 min，迅速冷却。加 2～3 滴甲基橙指示剂溶液（1 g/L），用氢氧化钠标准溶液（0.5 mol/L）回滴过量的盐酸，试液由红色变为橘黄色，即为终点。同时做空白试验，按理论计算其含量

续表 3.3-5

测定项目	分析方法	方法提要
$SrCO_3$	重量法	称取 0.500 0 g 试样置于 250 mL 烧杯中，加水润湿，加 1～2 滴甲基红指示剂溶液（2 g/L），盖上表面皿，慢慢滴加盐酸（1+1），直至溶液红色不褪再过量 5～6 滴，低温加热，直至试样全部溶解，冷却，用水稀释至 50 mL，滴加 4 mL 硫酸（1+1），然后加入与溶液等体积的乙醇，放置过夜。加滤纸浆，慢速滤纸过滤，用含有几滴硫酸（1+1）的乙醇溶液（1+1）洗涤 6 次，再用乙醇溶液（9+1）洗涤 6 次，将沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中，低温灰化后，放在 800℃下的高温炉内灼烧至恒重。按理论计算其含量

1.6 石灰石和白云石的分析

石灰石和白云石属于碳酸盐岩石，石灰石的主要成分为碳酸钙，白云石的主要成分为碳酸钙和碳酸镁，具体的分析方法见表 3.3-6。

表 3.3-6 石灰石和白云石的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
CaO	滴定法 w（CaO）>25%	称取 0.500 0 g 试样置于预先盛有 3.0 g 混合熔剂（2 份无水碳酸钠和 1 份硼砂研磨，混匀）的铂坩埚中，混匀，再覆盖 1.0 g 混合熔剂。随同做空白试验。将铂坩埚置于炉温低于 300℃的高温炉中，盖上铂盖（留一缝隙）。将炉温逐渐升至 950～1 000℃，熔融 10 min，取出，冷却。将铂坩埚及铂盖置于 300 mL 烧杯中，加 75 mL 盐酸（1+5），低温加热浸出熔块，用水洗出铂坩埚及铂盖。低温加热至试液清亮，冷却至室温。将试液移入 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此试液作为测定氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝和氧化铁含量的储备液 分取 25.00 mL 置于 250 mL 锥形瓶中，加 25 mL 水，加 5 mL 三乙醇胺（1+4），加 20 mL 氢氧化钾溶液（200 g/L），少许钙指示剂（1 g 钙指示剂与 100 g 氯化钠研磨，混匀），用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至溶液由红色变为亮蓝色为终点。按理论计算其含量
MgO	滴定法 w（MgO）>2.5%	分取 25.00 mL 前述储备液置于 250 mL 锥形瓶中，加 25 mL 水、5 mL 三乙醇胺（1+4）、20 mL 氨性缓冲溶液（氯化铵 67.5 g 溶于水中，加氨水 570 mL，用水稀释至 1 L，混匀）、2 滴酸性铬蓝 K［5 g/L，用（1+1）三乙醇胺配制］和 6～7 滴萘酚绿 B［5 g/L，用（1+1）三乙醇胺配制］，用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至溶液由暗红色变为蓝绿色为终点。计算结果为钙镁合量，减去 CaO 含量，即为 MgO 含量
SiO_2	硅钼蓝光度法 w（SiO_2）：0.05～4.0%	分取前述储备液于 100 mL 容量瓶中，加 8 mL 无水乙醇，加相应量盐酸［w（SiO_2）：0.05%～0.25%，分取 20.00 mL；w（SiO_2）：0.25%～1.00%，分取 10.00 mL，加 5.0 mL 盐酸（1+14）；w（SiO_2）：>1.00%，分取 5.00 mL，加 8.0 mL 盐酸（1+14）］，加 5 mL 钼酸铵（60 g/L），摇匀，于室温放置 20 min；室温低于 15℃时，于 30℃的温水浴中放置 30 min。加 20 mL 草酸-硫酸混合酸［35 g 草酸溶于 1 000 mL 硫酸（1+8）］，混匀，放置 1～2 min，立即加入 5 mL 硫酸亚铁铵溶液（60 g/L，6 g 硫酸亚铁铵溶于含 3～5 滴硫酸的100 mL水中），用水稀释至刻度，混匀。用 1～2 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于波长 680 nm，测定吸光度，从工作曲线上查出相应的 SiO_2 量

2 常见玻璃的分析

玻璃是由熔融物冷却、固化而得的非晶态固体。一般可分为两类：普通玻璃和特种玻璃。日常生活中应用的玻璃大多是以 SiO_2 为主要成分的硅酸盐玻璃，属 Na_2O-CaO-SiO_2 系统。除了硅酸盐玻璃之外，还有分别以 B_2O_3、P_2O_5、Al_2O_3、GeO_2、TeO_2、V_2O_5 等为主要成分的氧化物玻璃和以硫系化合物、卤化物为主的非氧化物玻璃，以及由某些合金快速冷却形成的金属玻璃，这一类玻璃属于特种玻璃。

作为结构材料和功能材料，玻璃在建材、轻工、交通、医药、化工、电子、航天、原子能等领域获得了极其广泛的应用。下面将分别叙述普通硅酸盐玻璃（钠钙硅系玻璃、钠钙硅铝硼系玻璃）、石英玻璃、铅玻璃、光色玻璃等的分析方法。

2.1 普通硅酸盐玻璃的分析方法

常见的普通硅酸盐玻璃，如建筑用的平板玻璃，其主要成分有钠、钙、硅，另外还有少量的钾、铝、钛、铁等，有的还掺有一定量的硼，具体的分析方法见表 3.3-7 和表 3.3-8。

表 3.3-7 钠钙硅系玻璃的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	EDTA 络合-乙酸锌返滴定法	称取 0.500 0 g 试样于铂皿中，用水润湿，加 1 mL 硫酸（1+1）和 7～10 mL 氢氟酸，低温蒸至冒白烟。重复处理一次，逐渐升高温度，驱尽白烟，冷却。加 10 mL 盐酸（1+1）及适量水，加热溶解。冷却后，定容于 250 mL 容量瓶中，摇匀。此为（A）试液，可供测定 Al_2O_3、TiO_2、Fe_2O_3、CaO、MgO 分取 25.00 mL（A）试液于 300 mL 烧杯中，用滴定管加入 10.00 mL EDTA 标准溶液（0.01 mol/L），加约 100 mL 水，加热至 60℃以上，以氨水(1+1)调节试液 pH 至 3～3.5，煮沸 2～3 min，冷却至室温。加 5 mL 六亚甲基四胺溶液（400 g/L，此时溶液 pH 应为 5.5～5.8）和 3～4 滴二甲酚橙指示剂溶液（2 g/L），用乙酸锌标准溶液（0.01 mol/L）滴定至试液由黄色变为红色。此方法测的为 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 的合量，计算 Al_2O_3 的含量时需扣除 Fe_2O_3 和 TiO_2 的含量





续表 3.3-7

测定项目	分析方法	方法提要
CaO	EDTA 络合滴定法 w（CaO）>0.5%	分取 25.00 mL 前述（A）试液于 300 mL 烧杯中，稀释至 150 mL，加 3 mL 三乙醇胺（1+1），滴加氢氧化钾溶液（200 g/L）至溶液 pH 约为 12，再过量 2 mL。加入适量钙指示剂，用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至试液由酒红色变为亮蓝色即为终点。按理论计算 CaO 含量
Fe_2O_3	（1）邻二氮杂非光度法	分取 25.00 mL 前述(A)试液于 100 mL 容量瓶中，加水稀释至 40～50 mL。加 4 mL 酒石酸溶液（100 g/L），1～2 滴对硝基酚指示剂溶液（5 g/L），滴加氨水（1+1）至溶液呈黄色，再滴加盐酸（1+1）至无色，使溶液 pH 约为 5。加 2 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L），10 mL 邻二氮杂非溶液（1 g/L），用水定容，摇匀。20 min后，用 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 510 nm 处测定试液的吸光度。从工作曲线上查出 Fe_2O_3 的含量
	（2）原子吸收光谱法	称取 0.100 0 g 试样于铂皿中，用水润湿，加 1 mL 高氯酸和 10～15 mL 氢氟酸，低温加热分解，蒸发至糊状，用水冲洗皿壁，再加 0.5 mL 高氯酸，继续蒸发至冒尽白烟。冷却后加 25 mL 水和 8 mL 盐酸（1+1），缓慢加热 20～30 min 使残渣全部溶解。冷却，移入 200 mL 容量瓶中，用水定容，摇匀。此为（B）试液，可供原子吸收光谱法测定 Fe_2O_3、CaO、MgO 和 Na_2O 等 将仪器调节至最佳工作状态，用空气-乙炔火焰和铁空心阴极灯，以试剂空白作参比，于波长 248.3 nm 处对试液和标准系列溶液进行测定。如果试液和标准系列溶液浓度接近，则按直接比较法计算。否则，按内插法计算
MgO	络合滴定法	分取 25.00 mL 前述（A）试液于 300 mL 烧杯中，稀释至 150 mL，加 3 mL 三乙醇胺（1+1），以氨水（1+）调至 pH 近似为 10，再加 10 mL 氨性缓冲液（pH=10）及适量酸性铬深蓝-萘酚绿 B（1+3）混合指示剂，用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至试液由紫红色变为蓝绿色。此为钙、镁合量，计算 MgO 量时应扣除 CaO 量
Na_2O、CaO、MgO 和 K_2O	原子吸收光谱法	分取 20.00 mL 前述（B）试液于 100 mL 容量瓶中，加 4 mL 盐酸（1+1）及 5 mL 氯化锶溶液（200 g/L），用水定容，摇匀。该试液供测定 K_2O、CaO、MgO 分取 10.00 mL 前述（B）试液于 100 mL 容量瓶中，同样处理后供测定 Na_2O 以试剂空白作参比，参照本表 Fe_2O_3 的测定，分别对上述溶液及标准系列进行 K_2O、CaO、MgO 和 Na_2O 的测定
SiO_2	（1）重量法-钼蓝光度法	称取 0.500 0 g 试样，加 1.5 g 无水碳酸钠，混匀，再取 0.5 g 覆盖其上，盖上坩埚盖，先低温加热，逐渐升高温度至 1 000℃，熔融至透明，继续熔融 15 min。冷却，用热水浸取熔块入铂蒸发皿中 盖上表面皿，加 10 mL 盐酸（1+1）溶解熔块，用少量盐酸（1+1）及热水洗净坩埚，洗液并入蒸发皿内，将皿于水浴上蒸至无盐酸味，冷却。加 5 mL 盐酸，放置约 5 min，加 50 mL 热水，搅拌使盐类溶解。用中速定量滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中，以热盐酸（5+95）洗涤皿壁及沉淀 8～10 次，热水洗涤 3～5 次。在沉淀上加 4 滴硫酸（1+4），将滤纸和沉淀一并移入铂坩埚中，烘干，灰化。于 1 100℃灼烧 1 h，置于干燥器中，冷却，称量。反复灼烧，直至恒重。用水润湿沉淀，加 4 滴硫酸（1+4）及 5～7 mL 氢氟酸，低温蒸发至干，重复处理一次。升高温度使冒尽白烟，于 1 100℃灼烧 15 min，置于干燥器中冷却，称量。反复灼烧，直至恒重。根据用氢氟酸处理前后两次灼烧后的损失量计算 SiO_2 含量 将滤液定容，摇匀。分取 25.00 mL 滤液于 100 mL 塑料烧杯中，加 5 mL 氟化钾溶液（20 g/L），摇匀。放置 10 min 后，加 5 mL 硼酸（20 g/L）、1 滴对硝基酚指示剂溶液（5 g/L），滴加氢氧化钠溶液（100 g/L）至溶液变黄，加 5 mL 盐酸（1 mol/L），移入 100 mL 容量瓶中。加 8 mL 乙醇，4 mL 钼酸铵溶液（80 g/L），摇匀，于 20～30℃放置 15 min，加 15 mL 盐酸（1+1），稀释至 90 mL 左右。加 5 mL 抗坏血酸溶液（20 g/L），用水定容，摇匀。1 h 后，用 0.5 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 700 nm 处测定溶液的吸光度。从工作曲线上查得残余 SiO_2 的含量。两者相加，即为试样中 SiO_2 总量
	（2）氟硅酸钾滴定法 w（SiO_2）：40%～70%	同表 3.3-2 中氟硅酸钾滴定法
SO_3	硫酸钡沉淀重量法 w（SO_3）>0.1%	称取 1.000 0 g 试样于铂皿中，加 2 mL 硝酸、1 mL 高氯酸和 10 mL 氢氟酸，缓慢加热至刚冒白烟。冷却，再加 2 mL 高氯酸和 5 mL 氢氟酸，继续加热至干，冷却。加 20 mL 水、4 mL 盐酸（1+1），加热至盐类完全溶解。将试液移入 300 mL 烧杯中，稀释至 150 mL，加热微沸，在不断搅拌下滴加 5 mL 氯化钡溶液（50 g/L），继续微沸约 10 min。以下操作同表 3.3-2 中 SO_3 的测定
TiO_2	DAM 光度法	分取 50.00 mL 前述（A）试液于 100 mL 容量瓶中，以下操作同表 3.3-2 中 TiO_2 的测定
灼烧减量	重量法	参见本篇表 3.3-2 中灼烧减量的测定。灼烧温度为 550℃

表 3.3-8 钠钙硅铝硼系玻璃的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
B_2O_3	酸碱滴定法	称取0.500 0 g试样，置于银坩埚（或镍坩埚）中。加入3～4 g氢氧化钠，盖上坩埚盖，小火加热。熔化后，摇动坩埚，再熔融约20 min，冷却。用热水洗出熔块于250 mL烧杯中，滴加盐酸（1+1）中和，加入1～2滴甲基红指示剂溶液（2 g/L），继续滴加盐酸（1+1）至溶液呈红色，过量1～2滴。缓慢加入碳酸钙（或碳酸钡）至红色消失，再过量1 g。加盖表面皿，微沸10 min，保温30 min。趁热过滤，用热水洗涤烧杯及沉淀9～10次，将滤液及洗液承接于250 mL烧杯（或500 mL锥形瓶）中 滴加盐酸（1+1）使滤液刚呈红色，微沸，浓缩至体积约100 mL，迅速冷却。用氢氧化钠标准溶液（0.15 mol/L）中和至溶液刚变黄色（不计读数）。加10滴酚酞指示剂溶液（10 g/L），用氢氧化钠标准溶液滴至溶液呈微红色，加1 g甘露醇，若红色消失，继续用氢氧化钠标准溶液滴至微红，如此反复，直至加入甘露醇后试液红色不褪即为终点。按理论计算B_2O_3含量 若试样中含锌和铅，可在用碳酸钙（或碳酸钡）分离干扰元素时将溶液调至pH10，再进行过滤
Al_2O_3	EDTA络合-乙酸锌返滴定法	称取0.500 0 g试样于铂皿中，用水润湿，加入1～2 mL硫酸（1+1）和10 mL氢氟酸，低温加热至近干，升高温度直至白烟冒尽，冷却。加入4～5 mL盐酸（1+1）和10～15 mL水，加热使残渣完全溶解，冷却后，移入250 mL容量瓶中，用水定容，摇匀。此为（A）试液，可供测定Al_2O_3、TiO_2、CaO、MgO和总铁 分取（A）试液25.00 mL于250 mL烧杯中，用滴定管加入20.00 mL（中碱玻璃只加入14.00 mL）EDTA标准溶液（0.015 mol/L），以下操作同表3.3-7中Al_2O_3的测定
CaO	EDTA络合滴定法	分取前述（A）试液25.00 mL于250 mL烧杯中，以下操作同表3.3-7中CaO的测定
F	蒸馏分离-Zr-依来铬青R光度法	称取0.100 0 g试样，置于镍坩埚中，加入1.5 g氢氧化钠，加热熔融使试料分解，冷却后用20～30 mL热水浸取熔块于250 mL三口烧瓶中，用高氯酸（1+1）及少量热水洗净坩埚。塞上插有温度计及水蒸气导管的瓶塞，接上冷凝管，冷凝管另一端的接液管插入盛有50～70 mL水的500 mL烧杯中，由三口烧瓶上的分液漏斗加入20 mL高氯酸。加热蒸馏，当温度达到120～130℃时，停止蒸馏。将馏出液移入500 mL容量瓶中，用水定容，摇匀 取上述馏出液20.00 mL于100 mL容量瓶中，加入10.0 mL氢氧化钠溶液（20 g/L）和1滴酚酞指示剂溶液（10 g/L），边摇边滴高氯酸（1+1）至红色刚消失。加入10.0 mL硝酸锆溶液（0.215 g/L）和10.0 mL依来铬青R溶液（1.35 g/L），定容，摇匀。以试剂空白做参比，用3 cm吸收皿，于波长550 nm处测定试液的吸光度，从工作曲线上查得F的含量
总铁	邻二氮杂菲光度法	分取前述（A）试液25.00 mL于已加入约30 mL水的100 mL容量瓶中，加入5 mL酒石酸溶液（100 g/L）和1～2滴对硝基酚指示剂溶液（5 g/L），以下操作同表3.3-7中邻二氮杂菲光度法测Fe_2O_3
MgO	EDTA络合滴定法	分取前述（A）试液25.00 mL于300 mL烧杯中，以下操作同表3.3-7中EDTA络合滴定法测MgO
Na_2O和K_2O	原子吸收光谱法	称取0.100 0 g试样于铂皿中，用水润湿，加入2～3 mL高氯酸和3～4 mL氢氟酸，低温加热分解，蒸发至白烟冒尽。冷却后，加入10～15 mL水和4 mL盐酸（1+1），缓慢加热至残渣全部溶解。冷却后，移入100 mL容量瓶中，定容，摇匀 若为无碱玻璃，则取上述试液25.00 mL于两只已加入50 mL水和3 mL盐酸（1+1）的100 mL容量瓶中，向其中一只加入10.0 mL氯化钾溶液（15.9 g/L，相当于10 mg/mLK_2O），定容，摇匀，此溶液供测定Na_2O；向另一只中加入10.0 mL氯化钠溶液（18.9 g/L，相当于10 mg/mLNa_2O），定容，摇匀，此溶液供测定K_2O 若为中碱玻璃，则取上述试液10.00 mL于已加入100 mL水和9.6 mL盐酸（1+1）的250 mL容量瓶中，再加入25.0 mL氯化钾溶液，定容，摇匀，此溶液供测定Na_2O；供测定K_2O的试液同无碱玻璃 用钾灯在766.5 nm处和钠灯在589.0 nm处，以试剂空白作参比，用内插法测定试液和标液的吸光度，计算K_2O或Na_2O的含量
SiO_2	氟硅酸钾滴定法 $w(SiO_2)$：40%～70%	参见表3.3-2中SiO_2的测定。由于试样中有硼，将氟化钾溶液的体积改为12 mL
TiO_2	DAM光度法	分取前述（A）试液25.00 mL于100 mL容量瓶中，依次加入10 mL盐酸（1+1），10 mL抗坏血酸溶液（10 g/L），以下操作同表3.3-2中TiO_2的测定



2.2　石英玻璃的分析方法

石英玻璃是二氧化硅单一组成的玻璃，是用水晶、硅石、硅化物（如 $SiCl_4$）为原料，经高温熔化或化学气相沉积而成。石英玻璃通常分为透明石英玻璃和不透明石英玻璃两大类。在石英玻璃中掺入少量杂质，可制得特殊性能的新品种，如超低膨胀石英玻璃、荧光石英玻璃、颜色石英玻璃等。石英玻璃的分析项目主要是 SiO_2，另外根据实际情况和需要，测定一些杂质元素的含量。具体的分析方法参见表3.3-3。

2.3　铅玻璃的分析方法

在普通的玻璃中加入大量的铅，即为铅玻璃，人造水晶就是一种常见的铅玻璃，另外，很多霓虹灯管也是铅玻璃。其主要成分除硅、铅外，有的还含有钡、钾，有的还掺有锌、硼、锂等。具体的分析方法见表3.3-9。

表3.3-9　铅玻璃的分析方法

测定项目	分析方法	方　法　提　要
BaO 和 Al_2O_3	重量法-络合滴定法	称取0.3000 g试样于铂皿中，用水润湿，加10 mL高氯酸和10 mL氢氟酸，小火加热分解试样。继续加热使高氯酸冒烟至干，取下，用水吹洗皿壁，再加5 mL高氯酸，冒烟至干，再重复一次。取下，冷却，加1 mL高氯酸、10～15 mL热水，温热至沉淀全部溶解，用热水洗净铂皿。将溶液移入250 mL烧杯中，稀释至150 mL左右，加2滴甲基红指示剂溶液（1 g/L），用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节溶液酸度至2.5%盐酸酸度，温热后，通入硫化氢气体20 min使铅沉淀。以中速滤纸过滤，沉淀用经硫化氢饱和的盐酸溶液（1+99）洗涤，得到滤液（A），保留沉淀以供测定PbO 将滤液（A）煮沸5 min并蒸发至150 mL左右，加2滴甲基红指示剂溶液（1 g/L），以氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节至溶液刚呈酸性，再按体积每100 mL溶液加入2 mL盐酸（1+1），煮沸。在搅拌下慢慢滴加10 mL硫酸（1+4），煮沸10 min，温热30 min，冷却。用慢速定量滤纸过滤，以沉淀帚将烧杯内的沉淀全部移入滤纸，用含有几滴硫酸的水溶液洗涤烧杯和沉淀，此为滤液（B），保留供测定 Al_2O_3 将滤纸和沉淀移入铂坩埚中，灰化后加1 g无水碳酸钠熔融，冷却。用热水将熔块洗于150 mL烧杯内，加热使熔块分散，冷却。用慢速定量滤纸过滤，以碳酸钠溶液（10 g/L）洗涤烧杯和沉淀各2次，此为滤液（C）。用盐酸（1+1）将滤液（C）酸化，加热煮沸数分钟赶去 CO_2 并蒸发至20 mL左右 沉淀和滤纸移入原烧杯中，加8～10 mL盐酸（1+1），加热煮沸，溶解沉淀。加入刚煮沸的热水至体积约为100 mL，用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节溶液至1%的盐酸酸度，在搅拌下滴加10 mL硫酸（1+4），煮沸10 min，温热30 min，将滤液（C）并入，继续温热至上层溶液澄清。放置过夜，用慢速定量滤纸过滤，以沉淀帚将烧杯内的沉淀全部移入滤纸，用含有几滴硫酸的水溶液洗涤烧杯和沉淀，将滤液并入滤液（B）中，供测定 Al_2O_3 将沉淀及滤纸移入已恒重的坩埚中，灰化后，在800℃灼烧至恒重。根据所得硫酸钡沉淀的质量计算BaO的含量 将前述分离铅和钡后的滤液（B），蒸发至150 mL左右，加入过量3～5 mL的EDTA标准溶液(0.02 mol/L)、2滴对硝基酚指示剂溶液（2 g/L），加热至近沸。用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调至试液刚呈无色，加pH3.5乙酸-乙酸铵缓冲液5 mL，煮沸3 min，冷却。加8滴PAN指示剂溶液（1 g/L），用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）滴至近终点，加入10 mL乙醇，继续滴定至红紫色（不计读数）。然后加入0.5 g氟化铵，煮沸3 min，取下冷却。用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）滴至近终点，加入10 mL乙醇，继续滴定至红紫色即为终点，按理论计算 Al_2O_3 含量
K_2O、Na_2O 和 Li_2O	原子吸收光谱法	称取0.1000 g试样于铂皿中，用水润湿，加5 mL硫酸（1+1）、8 mL氢氟酸，在通风橱内加热蒸发至干。移至煤气灯上，先以小火加热，再用中火灼烧5～10 min，逸去三氧化硫，冷却。加10 mL水，盖上表面皿，煮沸1～2 min，冷却，待残渣沉下，以慢速定性滤纸用倾注法过滤到100 mL容量瓶中。将皿内残渣再用10 mL水按上述操作，煮沸、过滤重复1～2次。用水洗涤残渣和滤纸，冷却，定容，摇匀 用锂灯在波长670.7 nm、钾灯在波长766.5 nm和钠灯在波长589.0 nm处以试剂空白作参比，用直接比较法测定试样和标准系列的吸光度，根据工作曲线计算 Li_2O、K_2O 和 Na_2O 的含量
PbO	络合滴定法	将前述分析BaO和 Al_2O_3 时初次分离得到的沉淀及滤纸放入原烧杯中，加15 mL硝酸（2+1），温热至沉淀全部溶解。以快速滤纸过滤，用热水洗涤烧杯及滤纸后，弃去滤纸。滤液稀释至100 mL左右，用滴定管加入EDTA标准溶液（0.02 mol/L）并过量3～7 mL，加工滴对硝基酚溶液（2 g/L）指示剂，用氨水（1+1）中和至溶液呈黄色，然后滴加盐酸(1+1)至无色。加5 mL乙酸铵缓冲液（300 g/L），8滴PAN指示剂溶液（1 g/L），用硫酸铜标准溶液（0.02 mol/L）滴至红色或紫色即为终点（近终点时加入10 mL乙醇，以利于终点判断）。按理论计算PbO含量
SiO_2	氟硅酸钾滴定法 $w(SiO_2)$：40%～70%	由于试样中有铅，在通常氟硅酸钾滴定法中所用的氯化钾改为硝酸钾，并在硝酸酸化后，加1滴过氧化氢使棕色的铅化合物溶解。其他具体的操作步骤参见表3.3-2中 SiO_2 的测定

2.4　光色玻璃的分析方法

有一种能随光照强弱而改变颜色的玻璃称为光致变色玻璃，简称光色玻璃。该玻璃形成系统十分广泛，包括硼硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐及碱铝硅酸盐等系统。玻璃中的光敏剂根据不同系统可引入卤化银、钼酸银、卤化铜、卤化镉、氯化铊等物质。光色玻璃可用于制作光色眼镜（人称自动太阳镜）、高级防光建材、显示装置、全息存储介质等。

一般的光色玻璃是在钠硼铝硅系玻璃中，引入卤化银作为感光剂、微量铜离子作为增感剂。制得玻璃后，须再经过500～600℃的热处理，使卤化银集聚成一定大小的微晶体。样品中除了 SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3、Na_2O 等主要元素外，还有卤元素以及银、铜、镉等金属离子。其中 SiO_2、B_2O_3、Al_2O_3 的测定均参见表3.3-8中有关元素的分析，其余一些

金属离子和卤元素的分析见表3.3-10。

表3.3-10 光色玻璃的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Br	离子选择性电极法	称取约50~150 mg试样于镍坩埚中，加2 g氢氧化钠，小火熔融。稍冷，用热水洗出熔块于烧杯中，加热溶解，并煮沸试液。冷却后，过滤分离，用热水洗涤烧杯及滤纸数次，滤液用硫酸（1+1）和氢氧化钠溶液（100 g/L）调至pH5~6。冷却后稀释至50 mL（若溶液中有浆状氢氧化铝和硅酸等析出，需干滤一次）。测定试液的电极电势，从工作曲线上查得Br的含量
Cl	硫氰酸盐光度法	称取0.100 0~0.200 0 g试样于镍坩埚内，加2 g氢氧化钠，小火熔融，待内熔物作用平静后，火再稍开大，使坩埚底部呈暗红色保持约10 min，冷却。用温水将熔块洗入100 mL烧杯中，冷却，移至100 mL容量瓶中，定容，摇匀 分取上述试液5.00~10.00 mL（视氯含量而定）置于25 mL容量瓶中，以硫酸（1+5）酸化后，加入5.00 mL硫氰酸汞（100 g/L甲醇饱和溶液）、5 mL硝酸铁溶液（0.75 mol/L），定容，摇匀。10 min后，以试剂空白作参比，用3 cm吸收皿于波长460 nm处测定试液的吸光度，计算Cl的含量 本法所测是氯溴合量，因此需在测得溴后扣除其含量。由于在比色氯的情况下氯、溴工作曲线斜率不一致，因此需同时作氯、溴两根工作曲线。将测氯这份试液中溴的含量查溴工作曲线上的吸光度，然后将氯、溴合量的吸光度减去溴的吸光度，再查得氯的含量
CuO、CdO和Ag_2O	原子吸收光谱法	称取0.200 0 g试样于铂皿中，用水润湿，加8 mL氢氟酸和5 mL硫酸（1+1），在通风橱内加热分解，并冒烟至干，稍冷。用水吹洗皿壁，加3 mL硫酸（1+1）再加热冒烟至近干，冷却。用水溶解残渣，移入50 mL容量瓶中，定容，摇匀 分别用铜灯在波长324.75 nm、镉灯在波长228.80 nm、银灯在波长328.07 nm处以试剂空白作参比，用直接比较法测定试液和标准系列的吸光度，根据工作曲线计算CuO、CdO和Ag_2O的含量
F	蒸馏分离-Zr-依来铬青R光度法	同表3.3-8中F的测定
Na_2O	原子吸收光谱法	称取0.100 0 g试样于铂皿中，用水润湿，加8 mL氢氟酸和5 mL硫酸（1+1），在通风橱内加热分解，并冒烟至干，稍冷。用水吹洗皿壁，加3 mL硫酸（1+1）再加热冒烟至近干，冷却。用水溶解残渣，然后移入100 mL容量瓶中，定容，摇匀 分取上述试液10.00 mL（或5.00 mL）于100 mL容量瓶中，定容，摇匀。以试剂空白作参比，用原子吸收光谱仪于波长589.0 nm处测定试样和标准系列的吸光度，直接比较法计算Na_2O含量

3 水泥的分析

水泥是以石灰质原料（如石灰石）与黏土质原料（如黏土、页岩）为主，加少量铁矿粉按一定比例配合、磨细成生料粉（干法生产）或生料浆（湿法生产），经均化后煅烧到部分熔融，生成以硅酸钙为主要成分的类块状“熟料”，冷却后加入适量石膏，共同研磨成粉末状的水硬性凝胶材料，即制成水泥。为了适应不同建筑工程的需要，水泥品种不断增加，已达200多种。通常，水泥按以下几个方面的特点分类。

1）按照水泥的用途及性能可分为：通用水泥（一般土木建筑工程通常采用的水泥，主要是指硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥）、专用水泥（是指适应于专门用途的水泥、如G级油井水泥、道路硅酸盐水泥等）、特性水泥（某种性能比较突出的水泥，如快硬硅酸盐水泥、低热矿渣硅酸盐水泥、膨胀硫铝酸盐水泥、彩色水泥等）。

2）按照水泥的主要水硬性物质名称则可分为：硅酸盐水泥（即国外通称的波特兰水泥）、铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、铁铝酸盐水泥、氟铝酸盐水泥和以火山灰或潜在水硬性材料及其他活性材料为主要组分的水泥。

下面分别叙述通用水泥和铝酸盐类水泥的分析方法。

3.1 通用水泥的分析方法

通用水泥包括硅酸盐水泥、普通硅酸盐水泥、矿渣硅酸盐水泥、火山灰质硅酸盐水泥、粉煤灰硅酸盐水泥和复合硅酸盐水泥以及制备上述水泥的熟料，主要分析方法列于表3.3-11。

表3.3-11 通用水泥的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
不溶物	重量法	称取1.000 0 g试样于150 mL烧杯中，加25 mL水，搅拌使其分散。在搅拌下加入5 mL盐酸，压碎块状物使其分解完全，加水稀释至50 mL，盖上表面皿，将烧杯置于蒸汽浴中加热15 min。用中速滤纸过滤，用热水充分洗涤10次以上 将残渣和滤纸一并移入原烧杯中，加入100 mL氢氧化钠溶液（10 g/L），盖上表面皿，将烧杯置于蒸汽浴中加热15 min，搅动滤纸及残渣2~3次。取下烧杯，加入1~2滴甲基红指示剂（2 g/L），滴加盐酸（1+1）至溶液呈红色，再过量8~10滴。用中速滤纸过滤，用热的硝酸铵溶液（20 g/L）充分洗涤14次以上 将滤纸和残渣一并移入已恒重的瓷坩埚中，灰化后，于950~1 000℃的马弗炉内灼烧30 min，取出置于干燥器中，冷却，称量。反复灼烧，直至恒重。根据残渣的质量计算不溶物的含量



续表 3.3-11

测定项目	分析方法	方法提要
CaO	络合滴定法	称取0.5000 g试样置于铂坩埚中，在950～1000℃下灼烧5 min，冷却。压碎块状物，加入0.3 g无水碳酸钠混匀，再将坩埚置于950～1000℃下灼烧10 min，冷却 将烧结块移入瓷蒸发皿中，用水润湿，压碎块状物，盖上表面皿，从皿口滴入5 mL盐酸及2～3滴硝酸，待反应停止后取下表面皿，压碎块状物使分解完全，用热盐酸（1+1）清洗坩埚数次，洗液并于蒸发皿中。将蒸发皿置于沸水浴上，蒸发至糊状后，加入1 g氯化铵，充分摇匀，继续蒸发至干 取下蒸发皿，加入10～20 mL热盐酸（3+97）溶解可溶性盐类，用中速滤纸过滤，用胶头扫棒以热盐酸（3+97）擦洗玻璃棒和蒸发皿，并洗涤沉淀3～4次，再用热水充分洗涤沉淀，直至检验无氯离子为止（用5 g/L的硝酸银溶液检验），滤液和洗液保存在250 mL容量瓶中 在沉淀上加3滴硫酸（1+4），然后将滤纸和沉淀一并移入铂坩埚中，灰化后放入950～1000℃的马弗炉内灼烧1 h。冷却，称量。反复灼烧，直至恒重（用于计算试样中的纯SiO_2的含量） 用水润湿残渣，加3滴硫酸（1+4）和10 mL氢氟酸，缓慢蒸发至干，继续加热至白烟冒尽。将坩埚放入950～1000℃的马弗炉内灼烧30 min，冷却，称量。反复灼烧，直至恒重（用于计算试样中的纯SiO_2的含量） 用0.5 g焦硫酸钾熔融经过氢氟酸处理灼烧后的残渣，熔块用热水和数滴盐酸（1+1）溶解，溶液并入上述分离二氧化硅后得到的滤液和洗液中，用水定容，摇匀。此溶液为（A）试液，可供测定可溶性的SiO_2、Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、MgO和TiO_2 分取（A）试液25.00 mL放入300 mL烧杯中，稀释至约200 mL，加5 mL三乙醇胺（1+2）及少许的钙黄绿素-甲基百里香酚蓝-酚酞（简称CMP）混合指示剂，边搅拌边加入氢氧化钾溶液（200 g/L），至出现绿色荧光后再过量5～8 mL，使溶液pH在13以上，用EDTA标准溶液（0.015 mol/L）滴定至绿色荧光消失并呈现红色。根据消耗EDTA标准溶液的毫升数计算CaO含量
Fe_2O_3和Al_2O_3	EDTA连续滴定法	分取前述（A）试液25.00 mL放入300 mL烧杯中，稀释至约100 mL，用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节pH在1.8～2.0之间（用精密pH试纸检验）。将溶液加热至70℃，加10滴磺基水杨酸钠指示剂溶液（100 g/L），用EDTA标准溶液（0.015 mol/L）缓慢滴定至亮黄色（终点时溶液温度应不低于60℃），根据消耗EDTA标准溶液的毫升数计算Fe_2O_3含量 将滴定完铁的溶液用水稀释至约200 mL，加1～2滴溴酚蓝指示剂溶液（200 g/L），滴加氨水（1+2）至溶液出现蓝紫色，再滴加盐酸（1+2）至黄色，加入15 mL乙酸钠-乙酸缓冲液（pH=3），加热至微沸并保持1 min，加入10滴EDTA-铜溶液及2～3滴PAN指示剂溶液（2 g/L），用EDTA标准溶液（0.015 mol/L）滴定至红色消失，继续煮沸，滴定，直至溶液经煮沸后红色不再出现而呈稳定的亮黄色为止。根据消耗EDTA标准溶液的毫升数计算Al_2O_3含量
MgO	原子吸收光谱法	称取0.1000 g试样置于铂坩埚（或铂皿）中，用0.5～1 mL水润湿，加5～7 mL氢氟酸和0.5 mL高氯酸，置电热板上蒸发。近干时摇动铂坩埚以防溅失，待白色浓烟散尽后取下放冷。加入20 mL盐酸（1+1），温热至清，取下，冷却。转移到250 mL容量瓶中，加5 mL氯化锶溶液（锶50 g/L），定容，摇匀。该溶液可供原子吸收光谱法测定MgO、Fe_2O_3、MnO、K_2O和Na_2O等 从上述试液中吸取一定量的溶液放入容量瓶中（试样溶液的分取量及容量瓶的容积视氧化镁的含量而定），加入盐酸（1+1）及氯化锶溶液（锶50 g/L），使测定试液中盐酸的浓度为6%（体积分数），锶浓度为1 mg/mL。定容，摇匀。用镁空心阴极灯，于波长285.2 nm处测定试液的吸光度，从工作曲线上查出MgO的含量
SiO_2	重量法-钼蓝光度法	根据本表中分析CaO时用氢氟酸处理沉淀前后两次恒重之差计算纯SiO_2的含量 分取前述（A）试液25.00 mL于100 mL容量瓶中，稀释至40 mL，依次加入5 mL盐酸（1+11）、8 mL乙醇、6 mL钼酸铵溶液（50 g/L），30 min后加入20 mL盐酸（1+1）、5 mL抗坏血酸溶液（5 g/L），定容，摇匀。放置1 h后，用1 cm吸收皿，以试剂空白作参比，于波长660 nm处测定试液的吸光度，从工作曲线上查出SiO_2的含量，即为可溶性SiO_2的含量 两者之和为试样中SiO_2的总含量
硫酸盐-三氧化硫	硫酸钡沉淀重量法 $w(SO_3)>0.1\%$	称取0.5000 g试样于300 mL烧杯中，加水30～40 mL使其分散。加10 mL盐酸（1+1），压碎块状物，慢慢加热直至水泥分解完全，微沸5 min。用中速滤纸过滤，以热水洗涤10～12次。调整滤液体积至200 mL，煮沸，在搅拌下滴加10 mL热氯化钡溶液（100 g/L），继续煮沸数分钟，于温热处静置4 h或过夜（溶液的体积应保持在200 mL）。以下操作同表3.3-2中SO_3的测定
灼烧减量	重量法	同表3.3-2中灼烧减量的测定

3.2 铝酸盐类水泥的分析方法

铝酸盐类水泥包括铝酸盐水泥、硫铝酸盐水泥和其他铝酸盐类水泥以及制备上述水泥的熟料，其分析方法与硅酸盐类水泥的分析方法相类似，只是有些分析项目在细节上有所不同，主要分析方法列于表3.3-12。



表 3.3-12　铝酸盐类水泥的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	络合滴定法	称取 0.500 0 g 试样于铂坩埚中，加入 3 g 碳酸钾-硼砂（一份无水碳酸钾和一份硼砂混匀研细）混合熔剂，混匀，再以 1 g 熔剂擦洗玻璃棒，并铺于试样表面。盖上坩埚盖，逐渐升高温度，在 950 ~ 1 000℃熔融 10 min，冷却。将坩埚和盖一并放入已盛有 100 mL 硝酸（1+6）并微沸的的 300 mL 烧杯中，继续保持微沸至熔融物完全溶解，用水洗净坩埚和盖，冷却后，移入 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀。此为（A）试液，可供测定 Fe_2O_3、TiO_2、Al_2O_3、CaO、MgO 分取（A）试液 25.00 mL 于 250 mL 烧杯中，加入 EDTA 标准溶液。以下操作同表 3.3-1 中 Al_2O_3 的测定 此方法测量的是 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 的合量，计算 Al_2O_3 的含量时需扣除 Fe_2O_3 和 TiO_2 的量
CaO	络合滴定法	分取前述（A）试液 25.00 mL 于 400 mL 烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1）和 15 mL 氟化钾溶液（20 g/L），搅拌并放置 2 min 以上，稀释至 200 mL。加 10 mL 三乙醇胺（1+2）及适量的 CMP 混合指示剂，以下操作同表 3.3-11 中 CaO 的测定
F	离子电极法	称取 0.100 0 g 试样于 250 mL 烧杯中，加 5 mL 水使试样分散，再加 5 mL 盐酸（1+1），微沸 1 ~ 2 min。稀释至约 150 mL，冷却。加入 5 滴茜素磺酸钠指示剂溶液（1 g/L），以盐酸（1+1）和氢氧化钠溶液（15 g/L）调节溶液颜色刚变为紫红色（应防止生成氢氧化铝沉淀），移入 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀。分取 10.00 mL 清液（必要时干过滤）于 50 mL 烧杯中，加入 pH6.0 的总离子强度配位缓冲溶液 10.00 mL，将烧杯置于磁力搅拌器上，插入电极。搅拌 10 min 后，测量溶液的平衡电位，由测得的电位值，从工作曲线查得 F 的含量
Fe_2O_3	邻二氮杂菲光度法	分取前述（A）试液 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加水稀释至 50 mL，加入 5 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L）。放置 5 min，再加入 5 mL 邻二氮杂菲溶液（10 g/L）、2 mL 醋酸铵溶液（100 g/L）。在不低于 20℃下放置 30 min后，定容，摇匀。用 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 510 nm 处测定试液的吸光度。从工作曲线上查出 Fe_2O_3 含量
MgO	络合滴定法	分取前述（A）试液 25.00 mL 于 400 mL 烧杯中，加入 15 mL 氟化钾溶液（20 g/L），稀释至 200 mL，加入 2 mL 酒石酸钾钠溶液（100 g/L）、10 mL 三乙醇胺（1+2），以氨水（1+1）调节溶液 pH 为 9 ~ 10（用精密 pH 试纸检验），然后加入 pH10 的氨性缓冲液 20 mL 及少许酸性铬蓝 K-萘酚绿 B 混合指示剂，用 EDTA 标准溶液（0.015 mol/L）滴定，近终点时应缓慢滴定至纯蓝色。此为钙、镁合量，计算 MgO 量时应扣除 CaO 量
SiO_2	钼蓝光度法	分取前述（A）试液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀。吸取 10.00 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中，稀释至 40 mL，依次加入 5 mL 盐酸（1+11）、8 mL 乙醇、6 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），30 min 后加入 20 mL 盐酸（1+1）、5 mL 抗坏血酸溶液（5 g/L），定容，摇匀。放置 1 h 后，用 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 660 nm 处测定试液的吸光度。从工作曲线上查出 SiO_2 的含量
硫酸盐-三氧化硫	硫酸钡沉淀重量法 $w(SO_3) > 0.1\%$	称取 0.500 0 g 试样于 300 mL 烧杯中，加 50 mL 盐酸（1+3），压碎块状物，加热至沸，在搅拌下煮沸 5 min。加少许滤纸浆，以慢速滤纸过滤，用水洗至无氯离子。调整滤液体积至约 170 mL，加 2 ~ 3 滴甲基红指示剂溶液（2 g/L），在搅拌下滴加氨水（1+1）至溶液刚出现沉淀，然后滴加盐酸（1+1）至沉淀消失并呈现红色，再加入 10 mL 盐酸（1+1）。将溶液加热至沸，在搅拌下滴加 15 mL 氯化钡溶液（100 g/L），继续煮沸数分钟，然后于温热处静置 4 h。以下操作同表 3.3-2 中 SO_3 的测定
灼烧减量	重量法	同表 3.3-2 中灼烧减量的测定

4　常见耐火材料的分析

耐火材料是指能经受高温的、耐火度不低于 1 580℃的无机非金属固体材料。根据化学组成不同，分为酸性耐火材料（如黏土质耐火材料、硅质耐火材料）、碱性耐火材料（如镁质耐火材料、白云石砖等）和中性耐火材料（如高铝质耐火材料、铬砖等）。

耐火材料是铸造和冶炼生产中必不可少的重要材料。下面将分别叙述黏土（包括陶土、矾土）、硅质（包括石英砂）、镁质（包括镁砂、镁铝砖、镁砖）、含铬质（包括镁铬砖、铬镁砖、熔铸镁铬砖等）、含锆质（包括铝锆砖、含锆硅酸铝纤维）耐火材料的分析方法。

4.1　黏土质耐火材料的分析方法

黏土质耐火材料包括黏土、陶土、铝矾土及其制品。这类材料主要分析项目是 Al_2O_3、SiO_2，其次是 Fe_2O_3、TiO_2 等，有时也分析 CaO 及 MgO，烧失量则为生料所必须做的项目。

主要分析方法参见表 3.3-2，其他微量元素的分析见表 3.3-13。



表 3.3-13　粘土质耐火材料的分析方法

测定项目	分析方法	方　法　提　要
Mn、Ca、Mg、Fe 等氧化物	原子吸收光谱法	称取 0.100 0~0.200 0 g 试样置于铂皿中，用水润湿，加 10 mL 氢氟酸、2 mL 高氯酸，加热分解，冒烟至干。稍冷，再加 2 mL 高氯酸，并冒烟至近干。加入 4 mL 盐酸（1+1）温热溶解残渣，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 氯化锶溶液（200 g/L），定容，摇匀。用含氯化锶的钙、镁混合标准溶液［w（$SrCl_2$）=1%］作比较标准，用直接比较法定量钙和镁。用混合元素的标准溶液作比较标准，用直接比较法定量铁和锰 如果钙、镁含量较高时，可将试液适当稀释后进行测定，但应补加氯化锶，使最后测定溶液中氯化锶含量为 1% 如果被测元素含量较高，在工作曲线弯曲部分，应采用内插法定量

4.2　硅质耐火材料的分析方法

硅质耐火材料（硅砖、硅水泥）的主要原料是石英岩（包括石英砂）。其主要成分是 SiO_2，还有微量铁、铝、钙、镁等杂质，主要分析方法列于表 3.3-14。

表 3.3-14　硅质耐火材料的主要分析方法

测定项目	分析方法	方　法　提　要
Al_2O_3	(1) CAS 光度法 w（Al_2O_3）：0.05%~0.50%	称取 0.100 0 g 试样，置于铂坩埚中，用水润湿，加 0.5 mL 硫酸（1+1）、5~7 mL 氢氟酸，放置 5 min，低温加热至冒尽白烟，然后于 1 000℃灼烧，冷却。加 1~2 g 混合熔剂（2 份无水碳酸钠和 1 份硼酸混匀，研细），于 1 000~1 050℃高温炉中使其完全熔融，冷却 将坩埚放入盛有煮沸的含 10 mL 盐酸（1+1）和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中，加热浸出熔块，洗净坩埚及盖。冷却，移入 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀 分取 10.00~20.00 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中，稀释至约 40 mL。加 1~2 滴 2，4-二硝基苯酚溶液（2 g/L）、1 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），滴加氨水（1+5）至溶液呈现黄色，立即滴加盐酸（1+30）至黄色刚褪，再过量 3 mL。加 2 mL 苯羟乙酸溶液（10 g/L），混匀，放置 5 min，加 8.0 mL CAS 溶液（0.8 g/L）、8.0 mL 六亚甲基四胺缓冲液（200 g/L），定容，摇匀，放置 5 min 用 0.5 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 550 nm 处在 40 min 内测定其吸光度，从工作曲线上查得 Al_2O_3 含量
Al_2O_3	(2) EDTA 滴定法 w（Al_2O_3）：0.30%~35.00%	称取 0.100 0 g 试样，置于铂坩埚中，用水润湿，加 8~10 mL 氢氟酸、4 滴硫酸（1+1），加热至冒尽白烟。然后于 1 000℃灼烧，冷却。加 2~3 g 混合熔剂（2 份无水碳酸钠和 1 份硼酸混匀研细），于 1 000~1 100℃高温炉中使其完全熔融，冷却。将坩埚放入盛有煮沸的含 20 mL 盐酸（1+1）和 80 mL 水的 250 mL 烧杯中，加热浸出熔块，洗净坩埚及盖，再加水至 150 mL。加 10 mL 苯羟乙酸溶液（100 g/L），搅拌后加足量 EDTA 溶液（10 g/L）并过量 5~10 mL，加热至 70~80℃，加 2 滴溴酚蓝指示剂溶液（1 g/L），用氨水调至溶液刚呈蓝色，加热煮沸 3~5 min，冷却。加 15 mL 六亚甲基四胺缓冲液（pH5.5）、3 滴二甲酚橙指示剂溶液（5 g/L），用乙酸锌标准溶液［w（Al_2O_3）≤10%时，用 0.01 mol/L 标准滴定溶液；w（Al_2O_3）>10%时，用 0.02 mol/L 标准滴定溶液］滴至试液由黄色变成红色（不计读数） 加 10 mL 氟化铵溶液（100 g/L），搅匀，煮沸 3~5 min，冷却，补加 2 滴二甲酚橙指示剂溶液（5 g/L），用乙酸锌标准溶液滴至试液变为红色即为终点，同时作空白，按理论计算 Al_2O_3 含量
CaO 和 MgO	原子吸收光谱法 w（CaO）：0.02%~5.00%，w（MgO）：0.02%~2.00%	称取 0.100 0~0.500 0 g 试样于铂皿中，用水润湿，加入 2 mL 硝酸、2 mL 高氯酸、10 mL 氢氟酸，加热至冒尽白烟。取下，稍冷，用水冲洗皿壁，加 3 mL 高氯酸，继续加热至冒尽白烟，冷却。加入 3 mL 盐酸（1+1），加热蒸干，冷却。再加入 4 mL 盐酸（1+1）、10 mL 水，低温加热至盐类溶解，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，加 5.0 mL 镧溶液（50 g/L），定容，摇匀 分取 10.00 mL 上述试液于 100 mL 容量瓶中，加 3.5 mL 盐酸（1+1），4.5 mL 镧溶液（50 g/L），定容，摇匀 分别用钙灯于波长 422.7 nm 和镁灯于波长 285.2 nm 处测量试液和标准系列中 CaO、MgO 的吸光度，从工作曲线上查出相应的 CaO、MgO 含量
Fe_2O_3	邻二氮杂菲光度法 w（Fe_2O_3）：0.050%~5.00 %	称取 0.200 0 g 试样于铂坩埚中，用水润湿，加 1 mL 硫酸（1+1）、10 mL 氢氟酸，低温加热至冒尽白烟，然后于 1 000℃灼烧，冷却。加 1~2 g 混合熔剂（2 份无水碳酸钠和 1 份硼酸混匀研细），于 1 000~1 050℃高温炉中使其完全熔融，冷却 将坩埚放入盛有煮沸的含 10 mL 盐酸（1+1）和 50 mL 水的 250 mL 烧杯中，加热浸出熔块，洗净坩埚及盖。冷却，移入 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀。 分取 10.00~20.00 mL（视铁含量而定）上述试液，置于 100 mL 容量瓶中，稀释至 50 mL，加入 5 mL 盐酸羟胺溶液（100 g/L）、5 mL 邻二氮杂菲溶液（10 g/L）、10 mL 乙酸铵溶液（200 g/L），用水定容，摇匀，放置 30 min 用 0.5 cm［w（Fe_2O_3）<0.25%时，用 3 cm］吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 510 nm 处测定试液的吸光度，从工作曲线上查得 Fe_2O_3 含量

续表 3.3-14

测定项目	分析方法	方法提要
K_2O和Na_2O	原子吸收光谱法 $w(K_2O、Na_2O)$:0.01%～0.50%	称取0.2000 g试样于铂皿中，用水润湿，加入10 mL氢氟酸、2 mL高氯酸，加热至冒尽白烟，取下，稍冷，用水冲洗皿壁，加入2 mL高氯酸，继续加热至冒尽白烟，取下，冷却。加入2 mL硝酸（1+1）、10 mL水，低温加热至盐类溶解。冷却，移入50 mL容量瓶中，定容，摇匀 分别用钾灯于波长766.5 nm和钠灯于波长589.0 nm处测量试液和标准系列中K_2O、Na_2O的吸光度，从工作曲线上查出相应的K_2O、Na_2O量
MnO	原子吸收光谱法 w（MnO）：0.01%～0.50%	称取0.1000～0.5000 g试样于铂皿中，用水润湿，加入10 mL氢氟酸、2 mL高氯酸，加热至冒尽白烟，取下，稍冷，用水冲洗皿壁，加入2 mL高氯酸，继续加热至冒尽白烟，取下，冷却。加入2 mL盐酸（1+1）、10 mL水，低温加热至盐类溶解。冷却，移入50 mL容量瓶中，加3 mL锶溶液（含锶50m g/ mL）定容，摇匀 用空气-乙炔焰，于波长279.5 nm处测量其吸光度，从工作曲线上查出相应的MnO量
SiO_2	（1）氟硅酸钾滴定法 $w(SiO_2)>7\%$	检测方法同表3.3-2中氟硅酸钾滴定法测SiO_2
	（2）氢氟酸重量法 w（SiO_2）>95.00%	称取0.5000 g试样于铂坩埚中，加盖并留一小缝，于1000～1100℃高温炉中灼烧1 h。取出，置于干燥器中，冷却，称量。反复灼烧，直至恒重 将坩埚置于通风橱内，沿壁加入3 mL硝酸、7 mL氢氟酸，加盖，低温加热30 min（试液不沸腾）。用少量水洗净坩埚盖，去盖，继续加热蒸干。冷却，再加5 mL硝酸、10 mL氢氟酸重新蒸发至干。稍冷，沿埚壁再缓缓加入5 mL硝酸，蒸发至干，重复处理两次，升温至冒尽黄烟 将坩埚置于高温炉内，逐步升温至1000～1100℃，灼烧30 min。取出，稍冷，置于干燥器中。冷却，称量。反复灼烧，直至恒重。根据两次恒重之差计算SiO_2的含量
灼烧减量	重量法 w（灼烧减量）≤10.00%	同表3.3-2中灼烧减量的测定

4.3 镁质耐火材料分析方法

镁质耐火材料包括镁砂、镁砖、菱镁矿及镁铝砖等，主要的分析项目是MgO，其次是SiO_2、Fe_2O_3、A_2lO_3、CaO等。主要分析方法列于表3.3-15。

表3.3-15 镁质耐火材料的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
CaO	EDTA滴定法 w（CaO）：0.1%～6.00%	称取0.5000 g试样置于装有3～4 g无水碳酸钠-硼砂混合熔剂（一份无水碳酸钠和一份无水硼砂混匀研细）的铂坩埚中，混匀，再取1 g熔剂覆盖其上，逐渐升温至1000℃熔融，待试样全部分解，冷却。将坩埚置于盛有100 mL沸水及25 mL盐酸的烧杯中，浸出熔块，冷却，移入250 mL容量瓶中，定容，摇匀。此为（A）试液，可供测CaO、MgO、Fe_2O_3、Al_2O_3、SiO_2等 分取（A）试液100.00 mL于400 mL烧杯中，加50 mL水、5 mL氯化铵饱和溶液，加热至沸，加1～2滴甲基红指示剂溶液（1 g/L），在搅拌下滴加氨水（1+1）至试液呈黄色后再过量1～2滴，煮至刚沸，取下，静置片刻，待沉淀沉降后，立即用快速定量滤纸过滤于250 mL容量瓶中，用硝酸铵溶液（10 g/L）洗涤。将滤液冷却，定容，摇匀，供测定CaO、MgO用 分取上述钙镁待测试液50.00 mL于500 mL锥形瓶中，稀释至300 mL，加2～5 mL三乙醇胺（1+4），以下操作同表3.3-13中CaO的测定 如CaO含量较高［w（CaO）>2%］，必要时可在分取的试液内先加15 mL糊精（50 g/L），然后按上述分析步骤进行
Fe_2O_3和Al_2O_3	EDTA连续滴定法	分取前述（A）试液50.00 mL于500 mL锥形瓶中，加3～5滴硝酸，煮沸1 min，冷却，用氨水（1+1）和盐酸（1+1）调节溶液pH≈2，加10滴磺基水杨酸溶液（100 g/L），加热至70～80℃，用EDTA标准溶液（0.01 mol/L）滴至试液由紫红色变为亮黄色或无色即为终点，按理论计算Fe_2O_3含量 在滴定完铁的试液中，准确加入10～20 mL（视铝含量而定，一般过量5～10 mL）EDTA标准溶液（0.01 mol/L），用氨水（1+1）调整试液pH4.5左右，加pH4.7乙酸-乙酸钠缓冲液15 mL，稀释至100 mL，煮沸2 min，稍冷，加10滴PAN指示剂溶液（1 g/L），用硫酸铜标准溶液（0.01 mol/L）滴至试液由黄色变为紫红色或紫蓝色即为终点。按理论计算Al_2O_3含量
MgO	EDTA滴定法 w（MgO）>20%	分取钙、镁待测试液50.00 mL于500 mL锥形瓶中，稀释至200 mL，加2～5 mL三乙醇胺（1+4），以下操作同表3.3-13中MgO的测定
SiO_2	（1）盐酸脱水重量法	同表3.3-13中重量法测SiO_2
	（2）钼蓝光度法 w（SiO_2）<7%	分取前述（A）试液5.00 mL于100 mL容量瓶中，加15 mL水、5 mL钼酸铵溶液（50 g/L），摇匀，放置5～15 min。加50 mL草硫混合酸，5 mL硫酸亚铁铵溶液（40 g/L），定容，摇匀。用0.5 cm吸收皿，用试剂空白作参比，于波长680 nm处测定试液和标准系列的吸光度，从工作曲线上查出SiO_2含量
灼烧减量	重量法	同表3.3-2中灼烧减量的测定



4.4　含铬质耐火材料的分析方法

含铬质耐火材料包括镁铬砖、铬镁砖、熔铸镁铬砖、电熔镁铝铬等，其主要原料是铬铁矿，化学组成的通式为 (Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)$_2$O$_4$，主要成分是 Cr_2O_3、Fe_2O_3、MgO，还含有少量的 TiO_2、MnO、ZnO、V_2O_5、Co_3O_4、NiO 等。主要的分析项目是 Cr_2O_3、Fe_2O_3，其次是 SiO_2、CaO、MgO 及 Al_2O_3 等。

主要分析方法列于表 3.3-16。

表 3.3-16　含铬质耐火材料的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
CaO	EDTA 络合滴定法 w(CaO) < 5.0%	分取（A）试液（见本表硅钼蓝光度法 SiO_2 的测定）100.00 mL 于 400 mL 烧杯中，加 10 mL 乙醇，用水稀释至 150 mL，盖上表面皿，加热煮沸使铬还原呈低价，再继续煮沸 5～8 min，取下，用水吹洗表面皿及杯壁，用氨水（1+1）中和至沉淀刚出现，再滴加盐酸（1+1）至沉淀刚好溶解，然后加入 30 mL 六亚甲基四胺溶液（300 g/L），将试液在 70～80℃（不得煮沸）保温 10 min，冷却。移入 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀。干过滤于干燥的三角瓶中，供立即测定钙、镁 移取上述滤液 50.00 mL 于 500 mL 烧杯或锥形瓶中，以下操作同表 3.3-13 中 CaO 的测定
Cr_2O_3	过硫酸铵氧化-硫酸亚铁铵滴定法 w(Cr_2O_3) > 5.0%	称取 0.1000～0.2500 g 试样（视含铬量而定），置于装有 4 g 碳酸钠-硼砂混合熔剂（1 份无水碳酸钠和 1 份硼砂混匀，研细）的铂坩埚中，混匀，另取 1～2 g 混合熔剂覆盖其上，加盖。于高温炉内，逐渐升温至 1 100℃左右熔融，待试样完全分解，取下冷却 将坩埚及盖置于 400 mL 烧杯中，加 50 mL 热水、20 mL 硫酸（1+1），加热浸出熔块，用水洗净坩埚及盖。稀释至约 200 mL，加入 5 mL 硝酸银（10 g/L）、20 滴硫酸锰（1 g/L），加热至沸，分次加入 10 mL 过硫酸铵溶液（250 g/L）直至紫红色出现为止，再煮沸 5～10 min，加 10 mL 氯化钠溶液（100 g/L），煮沸至溶液的紫红色消失，取下冷却。加 15 mL 硫磷混合酸（1+1），滴加硫酸亚铁铵标准溶液（0.05 mol/L）至试液的黄色消失，再过量 10.0 mL，加 1 mL 二苯胺磺酸钠指示剂溶液（1 g/L），以重铬酸钾标准溶液（0.05 mol/L）滴至试液呈现稳定的紫红色即为终点。按滴定度计算 Cr_2O_3 含量
Fe_2O_3	磺基水杨酸光度法 w(Fe_2O_3) < 5.0%	称取试样 0.5000 g，置于装有 4 g 碳酸钠-硼砂混合熔剂（1 份无水碳酸钠和 1 份硼砂混匀，研细）的铂坩埚中，混匀，另取 1～2 g 混合熔剂覆盖其上，加盖。于高温炉内，逐渐升温至 1 100℃左右熔融，待试样完全分解，取下冷却 将坩埚及盖置于盛有 15～20 mL 硫酸（1+1）、80 mL 水并加热至近沸的 250 mL 烧杯中，低温加热浸出熔融物，用热水洗净坩埚和盖。冷却后移入 250 mL 容量瓶中，定容 分取上述溶液 150.00 mL 于 400 mL 烧杯中，用水稀释至 200～250 mL，用氨水（1+1）中和至刚出现沉淀，再滴加盐酸（1+1）至沉淀刚好溶解，然后加入 30 mL 六亚甲基四胺溶液（300 g/L），将试液在 70～80℃保温 10 min，待沉淀沉降后，趁热用快速定量滤纸过滤，用热硝酸铵（或硫酸铵）溶液（20 g/L）洗涤烧杯及沉淀 8～10 次。用强烈热水流将沉淀吹入原烧杯中，加入 40 mL 热盐酸（1+1）溶解残留于滤纸上的沉淀，再用热水洗涤滤纸至无铁离子为止（用 10 g/L 硫氰酸钾检验） 将试液加热并使附着于杯壁的沉淀完全溶解，冷却后移入 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀。该溶液为（B）试液，可供测定 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2（必要时应采用硫酸介质分离两次） 分取（B）试液 5.00～25.00 mL（视含铁量而定）于 100 mL 容量瓶中，稀释至 25～30 mL，加 10 mL 磺基水杨酸溶液（300 g/L），滴加氨水（1+1）至试液呈稳定黄色后再过量 3～5 滴，定容，摇匀。用 1 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于波长 430 nm 处测定试液的吸光度。从工作曲线上查出 Fe_2O_3 的含量
Fe_2O_3 和 Al_2O_3	EDTA 连续滴定法	分取前述（B）试液 50.00～100.00 mL 于 400 mL 烧杯中，加 3～5 滴硝酸，以下操作同表 3.3-15 中 EDTA 滴定法测 Fe_2O_3 在滴定完铁的试液中，加入 20.00～50.00 mL（视 Al 含量而定，一般过量 5～10 mL）EDTA 溶液（10 g/L），1～2 滴二甲酚橙指示剂溶液（5 g/L），加热到 50～60℃，滴加氨水（1+1）至试液由黄色恰呈紫红色，再滴加盐酸（1+1）使紫红色恰好消失，煮沸 3～5 min，冷却。加 pH5.5 六亚甲基四胺缓冲液 15 mL，1～3 滴二甲酚橙指示剂溶液（5 g/L），用硝酸铅溶液（40 g/L）滴去大部分过量的 EDTA，近终点前再用硝酸铅标准溶液（0.015 mol/L）滴定至试液由黄色变为稳定的紫红色（此时不计数） 立即加入 1 g 氟化钠，煮沸 3～5 min，冷却，稀释至 200 mL，补加 1～3 滴二甲酚橙指示剂溶液（5 g/L），再用硝酸铅标准溶液（0.015 mol/L）滴至试液由黄色变为稳定的紫红色即为终点，按理论计算 Al_2O_3 含量 试样中有 TiO_2 时，应进行扣除 当有大量的硫酸根和磷酸根存在时，不适用铅盐滴定，应改用锌盐滴定
MgO	EDTA 络合滴定法	分取上述供测钙、镁用的干滤液 50.00 mL 于 500 mL 烧杯或锥形瓶中，以下操作同表 3.3-13 中 MgO 的测定
SiO_2	（1）盐酸脱水重量法	称取 0.5000 g 试样，置于装有 4 g 碳酸钠-硼砂混合熔剂（1 份无水碳酸钠和 1 份硼砂混匀，研细）的铂坩埚中，混匀，另取 1～2 g 混合熔剂覆盖其上，加盖。于高温炉内，逐渐升温至 1 100℃左右熔融，待试样完全分解，取下。冷却后将坩埚及盖置于盛有盐酸 18～20 mL、沸水 120 mL 的 250 mL 瓷皿中，加热浸出熔融物（浸出时试液体积不能小于 120 mL，以免坩埚被腐蚀），洗净坩埚和盖，取出 将瓷皿置于水浴上蒸发至近干（要求水分尽量减少，但保留氯化氢气味），冷却后，加 25 mL 甲醇，在水浴上（60～70℃）蒸发至近干，再加入 10 mL 甲醇，继续蒸发至干。加盐酸 20 mL 润湿，再置于水浴上蒸发至干。置于烘箱内，以下的操作同表 3.3-13 中重量法测 SiO_2
	（2）钼蓝光度法 w(SiO_2) < 7%	称取试样 0.5000 g，同本表重量法测 SiO_2 分解试样，浸出熔块，洗净坩埚和盖，取出，再加 7 mL 盐酸，冷却至室温后移入 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀。该溶液为（A）试液，可供测定 SiO_2、MgO、CaO 分取（A）试液 5.00 mL 置于 100 mL 容量瓶中，以下操作同表 3.3-15 中硅钼蓝光度法测 SiO_2

4.5 含锆质耐火材料的分析方法

以锆英石（Zr·SiO_4）或斜锆石等锆的主要矿物为原料，可制备成硅酸铝锆质等含锆耐火材料，其中包括铝锆砖、含锆硅酸铝纤维等。

锆英石中（Zr·Hf）O_2 及 SiO_2 的理论值分别为67.1%，32.9%。实际上还含有少量的铁、铝、钙、镁等杂质。

含锆质耐火材料常见的分析项目有 ZrO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3，有时也分析 K_2O、Na_2O、MgO 和 CaO 等，主要分析方法列于表3.3-17。

表3.3-17 含锆质耐火材料的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	(1) CAS 光度法 w（Al_2O_3）<2%	称取0.250 0 g试样，放在装有2 g碳酸钠-硼砂混合熔剂（1份无水碳酸钠和一份硼砂混匀研细）的铂坩埚中，混匀，另取混合熔剂1.5~2 g覆盖其上，加盖，于1 000~1 100℃熔融至完全分解。冷却后将坩埚及盖置于盛有盐酸20 mL、沸水80 mL的250 mL烧杯中，加热浸出熔融物，洗净坩埚和盖。冷却后，移入250 mL容量瓶中，定容，摇匀。此为（A）试液，可供测定 Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、CaO、ZrO_2 和 TiO_2 分取（A）试液50.00 mL置于100 mL容量瓶中，加盐酸5 mL，20 mL铜铁试剂溶液（60 g/L），定容，摇匀，放置15 min后干过滤。移取滤液50.00 mL于400 mL烧杯中，加3~4 mL高氯酸，煮沸后加入10 mL硝酸，加热破坏铜铁试剂直至冒高氯酸白烟并蒸发至近干，取下冷却。用少许水吹洗杯壁，加热使可溶性盐类溶解，用中速定量滤纸过滤于100 mL容量瓶中，并用热水洗涤12次左右，冷却，定容，摇匀 分取上述分离锆后的试液10.00~25.00 mL于100 mL容量瓶中，稀释至30 mL，加1滴2，4-二硝基酚指示剂溶液（2 g/L乙醇溶液），用氨水（1+9）调至试液刚呈黄色，然后用硝酸（1+40）调至试液的黄色刚消失并过量3 mL，加2 mL抗坏血酸溶液（10 g/L），立即加10 mL CAS溶液（0.4 g/L），边摇边加入5 mL六亚甲基四胺溶液（200 g/L），定容，摇匀。以试剂空白作参比，于波长560 nm处、用0.5 cm吸收皿测定试液的吸光度。从工作曲线上查得 Al_2O_3 的含量
Al_2O_3	(2) EDTA 络合滴定法 w（Al_2O_3）>2%	于滴完锆后的试液中，加入10.00~25.00 mL（视铝钛铁的含量而定，一般再过量5.00 mL）EDTA标准溶液（0.025 mol/L），滴加氨水（1+1）至试液由黄色变为紫色，再滴加盐酸（1+1）至试液呈黄色（此时试液pH为4~5），加热煮沸5 min。冷却后，加入5 mL六亚甲基四胺溶液（200 g/L）使溶液此时pH为5.5~6.0，补加2~3滴半二甲酚橙指示剂溶液（5 g/L），用硝酸铅标准溶液（0.015 mol/L）滴至试液由黄色变为红色即为终点，此结果为 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 的含量，计算 Al_2O_3 含量时需扣除 Fe_2O_3 和 TiO_2 的量
K、Na、Ca、Mg和Fe等氧化物	原子吸收光谱法	称取0.200 0 g试样于100 mL铂皿中，用水润湿，加5 mL高氯酸、10 mL氢氟酸，低温加热分解并蒸发至冒浓白烟直至蒸干，取下稍冷，用水冲洗铂皿内壁，再加3 mL高氯酸，蒸发至干并使白烟冒尽。取下稍冷，加8 mL盐酸（1+1）、20~30 mL热水，低温加热使盐类溶解，移入100 mL容量瓶中，冷却后定容，摇匀。此为（B）试液，可供原子吸收光谱法测定钾、钠、钙、镁、铁 分取（B）试液25.00 mL于50 mL容量瓶中，加2.5 mL氯化锶溶液（200 g/L），定容，摇匀。于原子吸收光谱仪上采用标准系列法分别测定 K_2O、Na_2O、CaO、MgO 和 Fe_2O_3 的吸光度，根据工作曲线分别计算各个成分的含量
SiO_2	氟硅酸钾滴定法 w（SiO_2）>7%	以下操作同表3.3-2中氟硅酸钾滴定法测 SiO_2
ZrO_2	EDTA 络合滴定法	分取前述（A）试液50.00 mL于250 mL烧杯中。以下操作同表3.3-1中 ZrO_2+HfO_2 的测定，滴定后试液保留供测铝

5 石墨的分析

石墨又叫"笔铅"或"黑铅"，成分为碳（C）。工业上将石墨矿石分为晶质（鳞片状）石墨矿石和隐晶质（土状）石墨矿石两大类，晶质石墨矿又可分为鳞片状和致密状两种。中国石墨矿石以鳞片状晶质类型为主，其次为隐晶质类型。据生产方法和固定碳含量的不同，将鳞片石墨分为高纯石墨、高碳石墨、中碳石墨和低碳石墨。其固定碳含量范围分别为：高纯石墨，99.9%~99.99%；高碳石墨，94.0%~99.0%；中碳石墨，80.0%~93.0%；低碳石墨，50.0%~79.0%。

主要分析方法列于表3.3-18。

表3.3-18 石墨的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
水分	重量法	称取1.000 0~2.000 0 g未经干燥的试样，放入已恒重的磨口称量瓶内，置于105~110℃的烘箱中。打开盖子，烘1~2 h，取出称量瓶，加盖，置于干燥器中，冷却，称量。再放入烘箱中烘30 min，取出，冷却，称量。如此反复，直至恒重。根据干燥前后的质量差，计算水分的含量
挥发分	氮气保护法	称取0.500 0~1.000 0 g试样于已恒重的石英舟中，将石英舟置于托盘中，放入已升温至950℃并已通入稳定氮气流（约200 mL/min）的热解炉炉口处，关上炉门，预热1~2 min，将托盘推入高温带，开始计时。灼烧7 min后将托盘移至炉口，冷却约2 min后取出，置于干燥器中冷却至室温，称量。根据灼烧前后的质量差计算挥发分的含量
灰分	重量法	称取0.300 0~1.000 0 g试样（高纯石墨称取1.000 0~2.000 g）置于已恒重的样舟中，将样舟放入已升温至900~1 000℃的热解炉中，预热1 min后推入高温带，引入氧气流或空气流，灼烧至无黑色斑点，取出稍冷后置于干燥器，冷却，称量。再放入炉中灼烧30 min（引入氧气流则灼烧10 min）取出，冷却，称量。如此反复，直至恒重。根据残渣的质量计算灰分的含量





续表 3.3-18

测定项目	分析方法	方法提要
固定碳	间接定碳法 w(C) >50%	测得试样的挥发分、灰分后，由总量中将它们减去，其差值即为固定碳含量。高、中、低碳石墨固定碳含量为总量减去挥发分和灰分，高纯石墨固定碳含量为总量减去灰分
酸溶铁	磺基水杨酸光度法	称取 0.500 0 g [w(Fe) <0.5%时，可取 1.000 0~3.000 0 g] 试样，置于 150 mL 烧杯中，用水润湿，加入 25 mL 盐酸，搅拌，使试样完全浸入酸中，盖上表面皿，放在电热板上，保持微沸 20 min，取下，用水洗涤表面皿和杯壁，稍冷，用中性定性滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中，用热水洗涤至无铁离子（以 100 g/L 硫氰酸铵溶液检查，无红色），冷却，定容，摇匀 分取 10.00 mL 上述溶液于 100 mL 容量瓶中，加 2 mL 磺基水杨酸溶液（200 g/L），摇匀。滴加氨水（1+1），使溶液颜色由紫色变为黄色，再过量 4 mL，定容，摇匀。放置 10 min，用 1 cm 吸收皿，在波长 420 nm 处测定试液的吸光度，从工作曲线上查得铁的含量
S	直接燃烧-碘量法	在定硫杯中加入 2/3 体积盐酸溶液（1.5+98.5），加 10 mL 淀粉-碘化钾溶液（称取 2 g 可溶性淀粉于 50 mL水中使其成糊状，在搅拌下将糊状物加到 150 mL 沸水中，煮沸 1~2 min，冷却后加入 6 g 碘化钾），滴加碘酸钾标准溶液（0.088 8 g/L），使定硫杯中溶液呈浅蓝色，用同样方法配制一份参比溶液作判别终点用。通气 1~5 min，若定硫杯中溶液蓝色消失，则滴加碘酸钾标准溶液至蓝色不消失为止 称取 0.200 0~1.000 0 g 试样（视硫含量多少而定），置于已灼烧过的瓷舟中，用无硫金属钩将该瓷舟迅速推入燃烧管中，立即堵塞管口，在 1 200~1 250℃下进行通气（空气或氧气）燃烧，通气速度以每分钟 80~100 个气泡为宜。当气体进入定硫杯下部使蓝色消失时，立即滴加碘酸钾标准溶液（0.088 8 g/L），滴加速度应使吸收器中溶液保持原空白的浅蓝色为限度，直至溶液的浅蓝色保持 1~2 min 不变为终点，按滴定度计算硫含量 称取 1.000 0 g 硫标样于已灼烧过的瓷舟中，按上述步骤同样进行分析，计算碘酸钾的滴定度

6 陶瓷材料的分析

随着无机非金属材料科学的发展，陶瓷的概念已远远超出了古老的传统陶瓷的范畴，新型（或先进）陶瓷材料的发展和应用愈来愈广泛。习惯上，人们又将新型陶瓷分为结构陶瓷（或工程陶瓷）和功能陶瓷两大类。将具有机械功能、热功能和部分化学功能的陶瓷称为结构陶瓷，而将具有电、光、磁、化学和生物体特性，且具有相互转化功能的陶瓷称为功能陶瓷。新型陶瓷大致分为氧化物系和非氧化物系两类，主要是硅、铝、钛、铌、锆、硼的氮化物、氧化物、碳化物及一些盐类，如氧化物类的氧化铝、氧化锆、氧化硅、氧化镁、氧化锌、氧化铌、钛酸钡、钛锆酸铅、锆铌钛酸铅等；氮化物类的氮化硼、氮化硅等；碳化物类的碳化硅、碳化硼、碳化钨等；硼化物类的硼化钛、硼化锆、硼化镧等；以及一些硅化物和复合材料，如碳化硅－氧化硅、碳化钛－氧化铝、氮化硅－氧化锆及铝、氧固溶于氧化硅中形成的新型陶瓷材料。它们共同的特点是具有耐高温、耐腐蚀、耐磨的特性，具有高强度、高硬度和高绝缘性等，广泛应用于机械制造、航空航天、电子等领域。而对陶瓷材料及成品成分进行分析，对控制生产过程，提高产品质量，以及对陶瓷材料科学的研究都有着非常重要的意义。目前用于陶瓷分析的方法主要包括化学分析和仪器分析两大类，化学分析主要是重量法和容量法，仪器分析主要是光学分析和电化学分析。两类分析方法都各具特点，不可替代，且相互弥补。化学分析方法主要用于常量组分的分析，仪器分析则主要用于微量和痕量成分的测定。

6.1 传统陶瓷和建筑陶瓷的分析方法

普通陶瓷材料由于其传统的特性和用途，通常要求分析的主要成分有 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、MgO、CaO、K_2O、Na_2O、MnO、P_2O_5、SO_3 和灼烧减量等。

主要分析方法见表 3.3-19。

表 3.3-19　传统陶瓷和建筑陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
灼烧减量		检测方法同表 3.3-2
Al_2O_3	铜铁试剂-三氯甲烷萃取分离，EDTA 滴定法	分取试液 A（见本表氧化硅的测定）25.00 mL 于 125 mL 分液漏斗中。以下操作同表 3.3-2 中 Al_2O_3 的测定
Fe_2O_3	(1) 邻二氮杂菲光度法 $w(Fe_2O_3)$ <2.0%	分取试液 A（见本表氧化硅的测定）25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中（Fe_2O_3 含量高时，可适当减少所取试液的体积），加 3 mL 抗坏血酸（10 g/L），摇匀，放置 10 min。加 3 mL 柠檬酸溶液（1 mol/L）、1 滴对硝基苯酚溶液（5 g/L），滴加氨水（1+1）调至黄色，滴加 10 滴盐酸（1+1），加 5 mL 乙酸－乙酸钠缓冲溶液，3 mL邻二氮杂菲溶液（4 g/L），用水稀释至刻度。放置 15 min，以试剂空白作参比，于波长 510 nm 处，用 1 cm吸收皿，测定其吸光度。由工作曲线法得出 Fe_2O_3 的含量
	(2) 火焰原子吸收光谱法	称取 0.500 0 g 试样于铂皿中，用水湿润，加 20 mL 高氯酸，10 滴硝酸，10 mL 氢氟酸，小心加热蒸干，冷却，如果一次分解不完全，可以重复一次并加热至白烟冒尽。冷却，加 20 mL 盐酸（1+1），加适量的水，加热溶解，过滤于 250 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，此溶液为试液 B 分取 25.00 mL 试液 B，置于 100 mL 容量瓶中（Fe_2O_3 含量高时，可适当减少所取试液的体积），保持测定试液为体积分数 5% 的盐酸酸度。在原子吸收光谱仪上，用铁空心阴极灯，于波长 248.3 nm 处，用乙炔-空气火焰，以试剂空白作参比测其吸光度。采用工作曲线法计算 Fe_2O_3 的含量



续表 3.3-19

测定项目	分析方法	方 法 提 要
K_2O 和 Na_2O	火焰原子吸收光谱法 w（K_2O、Na_2O）< 15.0%	称取 0.100 0 g 试样于铂皿中，加水湿润，加 0.5 mL 硫酸（1+1）、10 mL 氢氟酸，小火蒸发至干。冷却后，加入 20 mL 热水，小火加热 20 min 后，用快速定量滤纸过滤于 100 mL 容量瓶中（钾、钠含量高时，可过滤于相对较大的容量瓶中），用水稀释至刻度，摇匀。于火焰原子吸收光谱仪，按选定的仪器工作条件，以水作参比进行测定。根据工作曲线法，分别计算 K_2O、Na_2O 的含量
MgO 和 CaO	（1）EDTA 滴定法 w（MgO、CaO）> 0.50%	分取试液 A（见本表氧化硅的测定）25.00 mL 于 250 mL 烧杯中，加 1 滴甲基橙指示剂溶液（1 g/L），5 mL三乙醇胺溶液（1+2），滴加氢氧化钾溶液（4 mol/L）至黄色，再加 10 mL 过量，补水至 200 mL，加入 50 mg 钙黄绿素-百里酚酞混合指示剂，用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至荧光绿消失，突变为玫瑰红即为终点。与此同时，做一空白试验。根据实际消耗的 EDTA 计算得到 CaO 的含量 分取试液 A（见本表氧化硅的测定）25.00 mL，加 5 mL 三乙醇胺（1+2），25 mL 氨-氯化铵缓冲溶液（pH 约为 10），25 mL 氨水（1+1），补水至 200 mL，加 30 mg 甲基百里酚酞指示剂，用 EDTA 标准溶液（0.01 mol/L）滴定至蓝色消失，突变为浅灰色或无色即达终点，同时做一空白试验。计算得到 MgO 和 CaO 的含量，减去 CaO 的量，即可得到 MgO 的含量
	（2）火焰原子吸收光谱法 w（MgO、CaO）< 5.0%	分取试液 B（见本表氧化铁的测定）25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 氯化锶溶液（200 g/L），8 mL盐酸（1+1），用水稀释至刻度，分别采用钙、镁空心阴极灯，利用原子吸收光谱仪，分别于波长 422.7 nm、285.2 nm 处，用乙炔-空气火焰，以试剂空白作参比，测定钙和镁的吸光度，由工作曲线法计算得到 MgO 和 CaO 的含量
MnO	高碘酸钾氧化光度法 w(MnO) < 1.0%	称取 0.500 0 g 试样于铂皿中，加水湿润，加 1 mL 硫酸（1+1），10 mL 氢氟酸，在电热板上加热蒸发至近干，重复处理一次至冒白烟，冷却，加 40 mL 水，10 mL 硝酸（1+1），加热溶解残渣，将溶液过滤于 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀 分取上述滤液 25.00 mL 于 100 mL 烧杯中，加 10 mL 硫酸（1+1），20 mL 磷酸（1+1），加 0.5 g 固体高碘酸钾，加热微沸 3 min，在沸水浴中保温 15 min，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。选择 2 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 530 nm 处测定吸光度。以工作曲线法求得 MnO 的含量
P_2O_5	磷钒钼黄光度法 w（P_2O_5）< 0.50%	称取 0.500 0 g 试样于铂皿中，加水湿润，加 5 mL 硝酸，10 mL 氢氟酸，加热蒸发至近干，重复处理一次。加 20 mL 硝酸（1+1）、40 mL 热水溶解残渣，将溶液过滤于 250 mL 容量瓶中，定容，摇匀 分取 50.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中，加 15 mL 硝酸（1+2），准确加入 10 mL 钒酸铵溶液（1.25 g/L），加入 10 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），在 20℃以上放置 15 min，稀释至刻度，摇匀。用 1 cm 吸收皿，以试剂空白作为参比，于波长 390 nm 处测定吸光度。采用工作曲线法求得 P_2O_5 的含量
SO_3	硫酸钡沉淀重量法	称取 1.000 0 g 试样置于预先装入 12~15 g 混合熔剂（3 份碳酸钠与 2 份氧化镁）的瓷坩埚中，混匀。上面再覆盖一层混合熔剂，压紧，将坩埚放入高温炉中，从低温逐渐升高到 800℃，熔融 1 h，取出冷却。将烧结物倒入 400 mL 烧杯中，坩埚内残余物用热水加热浸出，洗净坩埚，补加水至 150~200 mL，加热煮沸 5 min，用中速滤纸过滤，以碳酸钠洗液（20 g/L）洗涤残渣及滤纸 10~15 次。将滤液稀释至 300 mL，加 2 滴甲基橙指示剂溶液（1 g/L），盖上表面皿，从烧杯嘴缓缓加入盐酸（1+1），使溶液刚变为红色，再多加盐酸 5 mL，加热煮沸 5 min 以除尽二氧化碳，在不断搅拌下，滴加 10 mL 氯化钡溶液（100 g/L），煮沸数分钟，以下操作同表 3.3-2 中 SO_3 的测定
SiO_2	聚环氧乙烷凝聚与硅钼蓝光度联用法	称取 0.500 0 g 试样置于坩埚中，取 4 g 碳酸钠 [或 3 g 无水碳酸钠和硼砂（1+1）混合熔剂]，将熔剂的三分之二与试样混匀，剩下的三分之一覆盖于上面，先低温加热，逐渐升温到 1 000℃，熔融 10~15 min，取出冷却后，将熔块用热水浸出于 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 盐酸，盖上表面皿，待反应停止后用盐酸（1+1）及热水洗净坩埚、坩埚盖、表面皿，将烧杯移至沸水浴上，浓缩至硅酸胶体析出，仅带少量液体为止（约 10 mL）。取下冷却至室温，加入 10 mL 丙三醇以去除硼，摇匀，再加入 10 mL 聚环氧乙烷溶液（0.5 g/L），搅匀，放置 5 min，加沸水 10 mL 使盐类溶解，然后使用慢速滤纸过滤于 250 mL 容量瓶中，用盐酸（1+19）洗涤 5~6 次，最后用一小片滤纸及带胶头的玻璃棒擦洗烧杯，使沉淀转移完全。再用热水洗涤沉淀至完全无氯离子，将沉淀转移至已恒重的铂坩埚中，加 1 滴硫酸（1+1），加盖并留一缝隙，先炭化再灰化至白色，然后放入高温炉内于 950~1 000℃灼烧 1 h，移入干燥器中冷却至室温，反复操作至恒重，记为 m_1。湿润上述沉淀后，加入 5 滴硫酸（1+1）和 10 mL 氢氟酸，先小火逐渐升温蒸至开始冒白烟，取下冷却，再加 3 滴硫酸（1+1），5 mL 氢氟酸，蒸至白烟逸尽，移入 950~1 000℃高温炉中灼烧 1 h，移入干燥器中冷却至室温，称量，反复操作至恒重，记为 m_2（如果残渣超出 10 mg，须重新称样重做）。用焦硫酸钾 1 g 在 500~600℃熔融残渣，冷却后用几滴盐酸（1+1）和少量水加热溶解，并入滤液，稀释至刻度，此溶液称为试液 A，用于残留 SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2、MgO、CaO 等含量的测定 SiO_2 主含量的测定：按碱熔试样的制备步骤进行，由 m_1 减去 m_2 即为 SiO_2 的主含量 残留 SiO_2 的测定：分取 10.00 mL 试液 A 于塑料烧杯中，加入 5 mL 氟化钾溶液（20 g/L），混匀放置 10 min，加 5 mL 硼酸溶液（20 g/L），1 滴对硝基苯酚指示剂溶液，摇匀。用氢氧化钠溶液（100 g/L）逐滴中和至黄色，然后用盐酸（1+1）中和至黄色消失，再多加 4 mL，加 4 mL 钼酸铵（80 g/L）和 8 mL 乙醇，摇匀。于 20~40℃放置 15 min，再加 20 mL 盐酸（1+1），5 mL 酒石酸溶液（100 g/L），立即加入 5 mL 抗坏血酸（50 g/L），移入 100 mL 容量瓶中定容。放置约 1 h，用 2 cm 吸收皿，以试剂空白为参比，于波长 650 nm处测定吸光度。由工作曲线法得出滤液中 SiO_2 的浓度 以上两步骤获得的 SiO_2 的含量相加，即为 SiO_2 的总量



续表 3.3-19

测定项目	分析方法	方法提要
TiO_2	DAM 光度法 $w(TiO_2)<5.0\%$	分取试液 A（见本表氧化硅的测定）20.00 mL 于 50 mL 容量瓶中（TiO_2 含量高时，可减少量取试液的体积），加 2 mL 抗坏血酸（50 g/L），摇匀，加入 7 mL 盐酸（1+1），8 mL DAM 溶液（60 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。放置 1h 后，以试剂空白为参比，在分光光度计上，用 2 cm 的吸收皿，于波长 390 nm 处测定其吸光度，并在工作曲线上得出相应的 TiO_2 浓度，计算得到 TiO_2 的含量
痕、微量杂质	ICP-AES	分取 50.00 mL 酸溶试样制备的试液 A（见本表氧化硅的测定）于 100 mL 容量瓶中，加 8 mL 盐酸（1+1），加水定容至 100 mL，即得体积分数 5% 的盐酸溶液。利用电感耦合等离子体发射光谱仪，针对不同元素，选择适当的发射谱线为分析线，对多数金属元素和少量非金属元素，如磷、硫等，同时进行测定。采用工作曲线法，计算得到各微量、痕量元素氧化物的含量

6.2 新型陶瓷的分析方法

6.2.1 新型陶瓷中氧和氮的测定

1）氧的测定　采用脉冲加热预先放入石墨坩埚中的试样和浴料（镍、锡），使其在高温下熔融。试样和碳反应释放出一氧化碳，经过 600℃ 加热的氧化铜生成二氧化碳，二氧化碳被高氯酸钡溶液吸收，用库仑法测定氧的含量。注意分析氮化硅时，可单独采用锡浴，分析其他先进陶瓷则采用镍锡浴，即试样用锡箔包裹后放入镍囊中进行分析。该方法可用于氮化硅、氧化铝以及铝、铌、钛、硼、硅、锰、铅、锆复合先进陶瓷材料中氧的测定。

2）氮的测定　采用一套比较简单的设备（或自制），称取 0.100～0.150 g 试样，在 400～450℃ 温度的下，用强碱（如过量氢氧化钠）直接熔融，使先进陶瓷中稳定的氮化物分解而使其中的氮转化为氨，然后加热使氨全部蒸出，被吸收于加有 2 滴甲基橙指示剂的 100 mL 硼酸溶液（10 g/L）中，在保持 450℃ 温度的条件下，用盐酸标准溶液（$c=0.1000$ mol/L）滴定释放并被吸收的氨，直至吸收液在 10 min内不褪色为滴定终点。同时以试剂空白试验。计算获得试样的含氮量。方法适用于氮化硅、氮化铝、氮化硼、氮化钛等试样中氮的测定。

6.2.2 氧化铝陶瓷的分析

氧化铝陶瓷是应用最广泛的先进陶瓷之一，对其分析的要求通常是 Al_2O_3、SiO_2、Fe_2O_3、MgO、CaO、TiO_2 等。主要分析方法见表 3.3-20。

表 3.3-20　氧化铝陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	EDTA 滴定法	称取 0.2000 g 试样于铂坩埚中，加入 4 g 碳酸钠及 2 g 硼酸，熔融，用 100 mL 热硫酸（5+95）浸出熔块，冷却，移入 250 mL 容量瓶中，加水定容，记为试液 A。分取 50.00 mL 溶液 A 置于 250 mL 烧坏中，以下操作同表 3.3-1 中 Al_2O_3 的测定。此结果为 Fe_2O_3、Al_2O_3、TiO_2 的含量，计算 Al_2O_3 含量时需扣除 Fe_2O_3 和 TiO_2 的量
Fe_2O_3	邻二氮杂菲光度法 $w(Fe_2O_3)<2.0\%$	分取 25.00 mL 试液 A（见本表氧化铝的测定）于 50 mL 容量瓶中，加入 1 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），摇匀，放置 10 min。以下步骤同表 3.3-19 中 Fe_2O_3 的光度法测定
SiO_2	硅钼蓝光度法 $w(SiO_2)<5.0\%$	称取 0.0300 g 试样于铂坩埚中，用 2 g 碳酸钠-硼砂（1+1）混合熔剂拌匀，熔融至清，冷却。熔块用热水洗入塑料烧杯中，并用水洗净坩埚，熔块溶解后，加 8 滴麝香草酚蓝指示剂溶液，滴加盐酸（1+1）至指示剂为黄色时，再加盐酸（1+9）至溶液呈淡红色。然后加入 5 mL 盐酸（1+9）、5 mL 乙酸（1+2），摇匀（溶液的 pH 约为 1.2～1.4）。加 5 mL 钼酸铵溶液（100 g/L），放置 5 min，移入 250 mL 容量瓶中，加 20 mL 亚硫酸钠（170 g/L），混匀，放置 8 min，再加 5 mL 乙酸（1+2），稀释至刻度，定容。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 675 nm 处测定吸光度，同时进行空白试验。从工作曲线计算得 SiO_2 的含量，工作曲线中需加入高纯氧化铝以消除铝的干扰
TiO_2	钛铁试剂光度法 $w(TiO_2)<2.0\%$	分取 25.00 mL 试液 A（见本表氧化铝的测定）于 50 mL 容量瓶中，加 1 滴对硝基苯酚指示剂，用盐酸（1+1）及氢氧化钠溶液（200 g/L）调节酸度至指示剂黄色消失，过量 2～3 滴盐酸。加 10 mL 钛铁试剂溶液（40 g/L），10 mL 乙酸缓冲溶液（pH 约为 4.7），20 mg 抗坏血酸，用水稀释至刻度，摇匀。用 4 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长395 nm处测定吸光度。以工作曲线法求得 TiO_2 的含量
MgO、CaO 等	（1）原子吸收光谱法 $w(MgO、CaO)<5.0\%$	称取 0.2000 g 样品于铂坩埚中，加 2 g 硼砂-碳酸钠（1+1），拌匀。熔融分解，稍冷，加 10 mL 盐酸（1+1），温热溶解熔块，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，加 2.5 mL 氯化锶溶液（200 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。用含 10 g/L 氯化锶的钙镁标准溶液，直接测定钙、镁。其他元素可以分别直接用混合标准溶液进行测定。然后，以工作曲线法，比较计算得到各个元素氧化物的含量。同时进行空白试验
	（2）ICP-AES 法	称取 0.1000 g 样品于铂坩埚中，加 2 g 硼砂-碳酸钠（1+1）混合熔剂，拌匀。熔融分解，稍冷，加 10 mL盐酸（1+1），温热溶解熔块，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，摇匀，定容。然后以混合标准溶液比较法，选择适当的分析线，可以同时测定 Ca、Mg、Fe、Ti、Zr、Cd、Cr、Pb、Mn 等元素。通过工作曲线计算获得各个元素氧化物的含量

6.2.3 锆钛酸铅陶瓷的分析

锆钛酸铅陶瓷系压电陶瓷材料，除主成分外，通常需要添加一些杂质成分来改善其性能，添加的杂质元素有 Mg、Ca、Sr、Ba、La、Nd、Bi、Sb、Nb 等。具体分析方法见表 3.3-21。

表 3.3-21 锆钛酸铅陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方 法 提 要
Al_2O_3	铬青 R 光度法 $w(Al_2O_3) < 5.0\%$	称取 0.1000 g 试样于铂坩埚中，加 2 g 无水碳酸钠-硼砂（1+1）熔融，熔块以少量热水洗出，置于烧杯中，加 20 mL 盐酸（1+1）加热溶解，将溶液移入 100 mL 容量瓶中，定容。干滤，分取 25.00 mL 滤液于分液漏斗中，滴加铜铁试剂溶液（50 g/L）使锆、钛沉淀完全，加 5 mL 乙酸乙酯，萃取 15 s，分层后，将水相移入另一分液漏斗中，乙酸乙酯相用少量水洗涤后弃去，洗涤液并入水相中。水相再用乙酸乙酯萃取两次，将水相转移到烧杯中，煮沸 3～5 min，冷却，转移至 100 mL 容量瓶中，加 1 滴甲基橙指示剂，滴加氨水（1+1）至溶液变黄，再加 1 滴盐酸（1+1）使指示剂变红，用水稀释至约 50 mL，加 5 mL 铬青 R（0.75 g/L），放置 5 min，加 10 mL 乙酸铵缓冲溶液（pH6），定容至 100 mL，摇匀。用1 cm吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 530 nm 处测其吸光度。由工作曲线法计算求得 Al_2O_3 的含量
Bi_2O_3	硫脲光度法	称取 0.1000 g 样品于 100 mL 烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1），小火加热至溶解，将溶液蒸发至近干，冷却。加入 17.5 mL 硝酸，小火加热溶解，冷却后移入 50 mL 容量瓶中，定容。分取 10.00 mL 试液于一个 50 mL容量瓶中，加入 25 mL 硫脲溶液（120 g/L），定容，摇匀。待沉淀沉降后，过滤。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 470 nm 处测定吸光度。利用工作曲线法计算 Bi_2O_3 的含量
Fe_2O_3	邻二氮杂菲光度法 $w(Fe_2O_3) < 5.0\%$	称取 0.1000 g 试样于烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1），小火加热至试样溶解，用水稀释至 50 mL，加 2 mL 盐酸羟胺溶液（1+19），10 mL 酒石酸，加 5 mL 邻二氮杂菲溶液（2 g/L），用盐酸羟胺（1+19）和盐酸（1+1）调节溶液 pH 至 3.5，小火温热 15 min。冷却，移入 100 mL 容量瓶中，定容。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 510 nm 处测定吸光度。由工作曲线法计算 Fe_2O_3 的含量
La_2O_3	偶氮胂Ⅲ光度法	称取 0.1000 g 试样于烧杯中，加 10 mL 盐酸（1+1），用小火加热溶解后，移入 100 mL 容量瓶中，冷却，定容。分取 5.00 mL 试液，置于分液漏斗中，滴加铜铁试剂溶液（50 g/L）至锆、钛完全沉淀，再加 5 mL 乙酸乙酯，萃取 15 s，将水相移入另一分液漏斗中，有机相用 5 mL 水洗涤后弃去，洗涤液并入水相中。然后加 2 mL 铜铁试剂（50 g/L），5 mL 乙酸乙酯，重复上述操作一次。最后再用 5 mL 乙酸乙酯、5 mL 水，重复以上操作一次。将水相放人烧杯中，煮沸 3～5 min，冷却，移入 50 mL 容量瓶中。加 1 滴对硝基苯酚指示剂溶液，滴加氢氧化钠溶液至溶液变黄色，再加 1 滴盐酸（1+1）使溶液无色，加 10 mL 乙酸钠缓冲溶液（pH=3.5），2 mL 偶氮胂Ⅲ溶液（1 g/L），定容。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白作参比溶液，于波长 655 nm 处测定吸光度。由工作曲线法求得 La_2O_3 的含量
MnO	高碘酸钾氧化光度法 $w(MnO) < 1.0\%$	称取 0.1000 g 试样于铂坩埚中，加 2 g 碳酸钠-硼砂（1+1），加热熔融至试样完全分解，冷却。用热水将熔块洗入含有 20 mL 硫酸（1+1）的烧杯中，加热至熔块溶解，冷却，过滤。滤液中加入少许过硫酸铵，煮沸 10 min，稍冷。加入 0.5 g 高碘酸钾，煮沸 1 min，温热 10 min，冷却。移入 100 mL 容量瓶中，定容。以 2 cm 吸收皿，用试剂空白作参比，于波长 520 nm 处测定吸光度。由工作曲线法计算试样中 MnO 的含量
Nb_2O_5	光度法	称取 0.1000 g 试样于瓷坩埚中，加 2 g 无水碳酸钠-硼砂（1+1）混合熔剂熔融，冷却。熔块用热水洗出，置于盛有 50 mL 酒石酸溶液（100 g/L）的烧杯中，小火加热至熔块溶解，冷却后移入 100 mL 容量瓶中，定容。分取 5.00 mL 溶液于分液漏斗中，加 6 mL 水、8 mL 盐酸和 5 mL 硫氰酸铵（250 g/L），混匀。加 0.5 mL 氯化亚锡（400 g/L）、20 mL 乙酸乙酯，萃取 30 s，弃去水相，用洗液（水 26 mL、盐酸 13 mL、250 g/L 硫氰酸铵 10 mL、400 g/L 氯化亚锡 1 mL）洗涤乙酸乙酯层两次，弃去水相。将乙酸乙酯层溶液移入 25 mL 容量瓶中，用乙酸乙酯稀释至刻度，定容。用 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 387 nm 处测定吸光度。由工作曲线法计算求得 Nb_2O_5 的含量
NiO、Sb_2O_3 和 Cr_2O_3	原子吸收光谱法	称取 0.1000 g 样品于烧杯中，加 10～20 mL 盐酸（1+1），小火加热煮沸溶解后，冷却。然后移入 50 mL 容量瓶中，定容。若有氯化铅沉淀析出，可静置片刻，不影响测定。采用原子吸收分光光度法测定，以工作曲线法计算可得各个元素氧化物的含量
PbO	EDTA 滴定法	称取 0.2000 g 试样于烧杯中，加 10 mL 盐酸（1+1），用小火加热至试样溶解，用水稀释至 100 mL，加入 EDTA 标准溶液（$c=0.02$ mol/L），并过量 3～5 mL，以下操作同表 3.3-1 中 PbO 的测定，由于试样中锆钛含量高，需加 1 g 氯化铵，并煮沸 5 min
SnO_2	氧化还原滴定法	称取 0.3000 g 样品于铁坩埚中，加 2 g 碳酸钠-硼砂（1+1）试剂熔融，冷却。用 50 mL 热水洗出熔块于烧杯中，煮沸 10 min，用盐酸（1+1）中和至微酸性。加入 30 mL 盐酸，移入锥形瓶中。加 15 mL 硫酸、1.5 g 铝片，立即盖上哥式漏斗（内装饱和碳酸氢钠溶液）。直到铝片完全溶解，溶液澄清，再升高温度使溶液在微沸状态下持续 5～10 min，冷却。取下哥式漏斗，向锥形瓶里加入 5 mL 淀粉溶液（5 g/L），在二氧化碳气氛下，用碘标准溶液滴定两价锡的溶液至蓝色，且在 30 s 内不消失为终点，同时进行空白试验。按滴定度计算 SnO_2 的含量
SrO、MgO 和 CaO	原子吸收光谱法	称取 0.1000 g 试样于烧杯中，加 5 mL 盐酸（1+1），用小火加热至试样溶解后，蒸发至体积为 2～3 mL，然后加 10 mL 水溶解盐类，移入 100 mL 容量瓶中，加 1 滴甲基红指示剂溶液，用氨水（1+1）中和至溶液变为黄色，定容。取一定体积试液，用原子吸收分光光度法直接测定锶，用工作曲线法求得氧化锶的含量 另外取一定体积的试液于一个 50 mL 的容量瓶中，加 1～2 mL 氯化锶溶液（200 g/L），用水稀释至刻度，摇匀。用含有氯化锶的钙、镁混合标准溶液，用原子吸收分光光度法分别测定钙、镁的浓度，同样用工作曲线法获得 CaO、MgO 的含量





续表 3.3-21

测定项目	分析方法	方法提要
TiO_2	过氧化氢光度法 $w(TiO_2)<0.50\%$	称取 0.050 0 g 试样于铂坩埚中，加 1~2 g 焦硫酸钾熔融，至试样完全分解，冷却后用 50 mL 热硫酸（1+9）浸出，加热至熔块完全溶解，煮沸，冷却。将溶液移入 100 mL 容量瓶中，加 3 mL 过氧化氢［$w(H_2O_2)=3\%$］，定容，摇匀。用干的紧密滤纸过滤，用 1 cm 吸收皿，以水作参比于波长 420 nm 处测定其吸光度。采用工作曲线法计算 TiO_2 的含量
ZrO_2	EDTA 滴定法	称取 0.100 0 g 的试样于铂坩埚中，加 2 g 无水碳酸钠-硼砂（1+1）混合熔剂，熔融至试样完全溶解，冷却后，将坩埚放入盛有 20.00 mL EDTA 标准溶液（c=0.01 mol/L）和 10 mL 酒石酸溶液（100 g/L）的烧杯中，加数滴硫酸（1+1），加热至熔块溶解。洗出坩埚，用氨水（1+1）调节 pH 至 1.5，煮沸 5 min，冷却。用水稀释至 100 mL，调节 pH 至 2.0，加入 1.5 g 硫脲，以硝酸铋标准溶液（c=0.01 mol/L）滴定至黄色为终点。按理论计算 ZrO_2 的含量
微量杂质	ICP-AES 法	称取 0.100 0 g 试样于铂坩埚中，加 2 g 碳酸钠-硼砂（1+1）混合熔剂，加热熔融样品。加 10 mL 盐酸，热水溶解熔块，待溶液澄清，移入 100 mL 容量瓶中，定容，摇匀。选择合适的发射谱线，利用 ICP-AES 法，采用工作曲线比较的方法，可以对多种微量杂质元素同时进行测定

6.2.4 氮化物陶瓷的分析

氮化物陶瓷主要有氮化硅（Si_3N_4）、氮化铝（AlN）、氮化硼（BN）、氮化钛（TiN）和赛隆陶瓷等。这里着重介绍氮化硅陶瓷和氮化铝陶瓷的成分测定方法，分别参见表 3.3-22 和表 3.3-23。

表 3.3-22　氮化硅陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	CAS 光度法 $w(Al_2O_3)<5.0\%$	称取 0.030 0~0.050 0 g 试样置于盛有 1 g 碳酸钠的铂坩埚中，用铂丝拌匀后于 1 000℃熔融，同时作试剂空白。熔块用水浸出并转移于石英烧杯中，加盐酸至溶液呈酸性，加 4 mL 高氯酸，加热蒸发至冒烟并保持冒烟 10 min，冷却，加 10 mL 水，温热溶解盐类，过滤于 50 mL 容量瓶中，用少量水洗涤（滤液不超过 25 mL）。加入 20 mL 乙酸缓冲溶液，用氨水调节 pH 为 4，加 2 mL 铜试剂溶液（200 g/L），定容，干滤 分取 5.00 mL 滤液两份，分别置于 50 mL 容量瓶中，一份作显色液，一份作参比液。在显色液中加入 1 mL抗坏血酸溶液（10 g/L），定量加入 5 mL CAS 溶液（0.5 g/L），1 mL OP 溶液（5+995）及 10 mL 乙酸缓冲溶液，定容。参比液操作步骤同显色液，但在加入抗坏血酸溶液后，再加入 5 滴氟化铵溶液（10 g/L），放置 20~30 min。用 2 或 3 cm 吸收皿于波长 640 nm 处，测定吸光度。利用工作曲线法计算 Al_2O_3 的含量（若碳化硅制品里加有氧化钇作密封助剂，则需用强碱沉淀钇消除干扰）
Fe_2O_3	邻二氮杂菲光度法 $w(Fe_2O_3)<2.0\%$	试液的制备见氮化硅陶瓷中 SiO_2 的测定部分。分取滤液及试剂空白各 25.00 mL 于两个两用瓶中，蒸发至高氯酸冒烟，冷却，加入 1 mL 抗坏血酸（10 g/L），放置 2 min 后，加入 5 mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液及 5 mL邻二氮杂菲溶液（2 g/L），摇匀，滴加氨水（1+1）至刚果红试纸由蓝色变为红色，定容。用 3 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长510 nm处测定吸光度。以工作曲线法计算试样中 Fe_2O_3 的含量
MnO	过硫酸铵氧化光度法	试液的制备见氮化硅中 SiO_2 的测定部分。分取滤液及试剂空白各 25.00 mL 于锥形瓶中，蒸发至高氯酸冒烟，冷却，加 20 mL 混合酸（每升中含硫酸 12 mL、磷酸和硝酸各 15 mL、硝酸银 0.08 g），加热至近沸，加入 5 mL 过硫酸铵溶液（150 g/L），煮沸 1 min，冷却，转移至 50 mL 容量瓶中，定容。用 5 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 530 nm 处测定吸光度。以工作曲线法求得 MnO 的含量
SiO_2	重量法与硅钼蓝光度联用法	称取试样 0.300 0 g 置于盛有 4 g 碳酸钠的铂坩埚中，搅匀，再覆盖 1 g 碳酸钠，置于高温炉中，先在较低温度下烘焙，再逐渐升温至 1 000℃熔融。同时作试剂空白试验。完全熔融后，冷却，用水浸取，将浸出液小心移入预置有 70 mL 盐酸（1+1）的烧杯中，用水洗净坩埚，加 40 mL 高氯酸，加热蒸发至冒烟，加盖维持 30 min。冷却，加 20 mL 盐酸（1+1）、100 mL 热水，加热溶解盐类，立即用中速滤纸过滤，滤液接受于 250 mL 容量瓶中，将沉淀全部转移至滤纸上，用热的盐酸（1+19）及热水交替洗涤沉淀至无高氯酸。洗液与主液合并不超过 230 mL。最后用硫酸（1+49）洗涤沉淀两次，弃去洗液。将沉淀及滤纸移入铂坩埚中，在 1 050~1 100℃灼烧至恒重。加硫酸（1+1）数滴使灼烧物湿润，加入氢氟酸 10 mL 蒸发冒烟使硅逸去，蒸干，再在 1 000℃灼烧 15 min，冷却，称重。氢氟酸处理前后的质量差，即为 SiO_2 的量 坩埚中的残渣用 1 g 焦硫酸钠熔融，用数毫升盐酸（1+9）浸出熔块，溶液并入盛有滤液的 250 mL 容量瓶中，定容。此溶液可用以测定 Al_2O_3、MnO、Fe_2O_3 及溶液中残存的 SiO_2 分取上述滤液 10.00 mL 置于 100 mL 塑料烧杯中，滴加氨水（1+1）至溶液呈二硝基苯酚的黄色，再滴加硫酸（1+19）至溶液的黄色褪去，继续加 2 mL 上述硫酸，随即加 2 滴氢氟酸。于 60℃水浴中保温 1 min，加 5 mL 硼酸溶液（50 g/L），加水至 35 mL，加 5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），放置 15~30 min，加 25 mL硫酸-草酸混合溶液［150 mL 草酸溶液（50 g/L）与 100 mL 硫酸（1+3）］，摇匀，加 8 mL 硫酸亚铁铵溶液（60 g/L），摇匀，移入 100 mL 容量瓶中，定容。用 2 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 660 nm 处测定吸光度。由工作曲线法计算滤液中残存 SiO_2 的量 两次测定量的和即为总的 SiO_2 含量
微量杂质	原子吸收和原子发射光谱法	分取测定硅的滤液 50.00 mL 于容量瓶中，加盐酸配制成体积分数 10% 的盐酸溶液，采用工作曲线法，应用原子吸收光度计，对各个微量元素进行测定。应用 ICP-AES 法，选择适当的分析线，对微量元素进行同时测定。由工作曲线法计算获得各个微量元素的含量

表 3.3-23 氮化铝陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方 法 提 要
Al_2O_3	氟化钠释放-EDTA滴定法 $w(Al_2O_3)$：10%～40%	称取 2 g 硼酸于铂皿中，在 600℃左右加热驱水，冷却后用玻璃棒压碎。称取 0.1 000 g 试样于硼酸上，再放入 4 g 无水碳酸钠，搅匀，于高温炉中熔融，冷却，加 20 mL 水浸出熔块，倒入盛有 20 mL 盐酸（1+1）的烧杯中，加 6 mL 醋酸（1+1）、约 55 mL EDTA 溶液（c=0.05 mol/L），加热煮沸，滴加氨水（1+1）至对硝基苯酚指示剂呈黄色，滴加盐酸（1+1）至黄色褪去，过量 2 滴，继续煮沸约 1 min，加 20 mL 六亚甲基四胺溶液（200 g/L），煮沸 2 min，冷却，加数滴二甲酚橙指示剂溶液，用锌标准溶液（c=0.050 0 mol/L）滴定至溶液呈红色（不计体积）。加 2 g 氟化钠，煮沸 1～2 min，冷却。此时，如溶液呈红色，可滴加盐酸（1+1）至溶液呈黄色。用上述锌标准溶液滴定至紫红色为终点。据加入氟化钠后消耗的锌标准溶液的体积，计算试样中 Al_2O_3 的含量
Fe_2O_3 和 MnO 等	ICP-AES 法	分取测定 SiO_2 时制备的试液 25.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加浓盐酸配制成体积分数 10%的试样溶液，定容。同时配制与样品试液相匹配的标准系列溶液（即加入相同量的硼酸和碳酸钠），利用 ICP-AES 法，选择合适的仪器条件和分析线，同时对 Fe_2O_3、MnO、CaO、PbO 等微量元素进行测定，通过工作曲线法计算各个元素氧化物的含量
SiO_2	硅钼蓝光度法 $w(SiO_2)$ <2.0%	称取 2 g 硼酸于铂皿中，在 600℃左右加热驱水，冷却后用玻璃棒压碎。称取 0.150 0～0.200 0 g 试样于硼酸上，加入 4 g 无水碳酸钠，搅匀，高温熔融，冷却，加 50 mL 水浸出熔块，将溶液倒入 30 mL 的硫酸（1+9）中，煮沸，冷却，转移至 100 mL 容量瓶中，定容。移取试液 10 mL 置于 100 mL 容量瓶中，以下见表 3.3-22 氮化硅陶瓷中残留 SiO_2 的测定

6.2.5 碳化物、硼化物陶瓷的分析

属于碳化物、硼化物陶瓷的主要有碳化硅（SiC）、碳化硼（B_4C）、硼化钛（TiB_2）和硼化锆（ZrB_2）等，这里介绍碳化硅和碳化硼的分析，分别见表 3.3-24 和表 3.3-25。

表 3.3-24 碳化硅陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方 法 提 要
Al_2O_3	CAS 光度法 $w(Al_2O_3)$ <3.0%	分取测定 SiC 制备的试液（见本表测定 SiC 部分）25.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加 10 mL 水，加 1 滴对硝基苯酚溶液（2 g/L），滴加氨水（1+9）至黄色，加盐酸（1+19）至黄色消失，补加 5 mL 盐酸（1+60），加 2 mL 抗坏血酸溶液（10 g/L），加 5 mL CAS 溶液（0.5 g/L），5 mL 六亚甲基四胺溶液（200 g/L），定容。放置 15 min，用 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 550 nm 处测定吸光度。由工作曲线法计算获得 Al_2O_3 的含量
碳的总量	直接燃烧-气体容量法	采用气体容量法定碳装置，组装好仪器，将炉温升至 900～1 000℃，检查系统是否漏气，使仪器处于工作状态，先测定基准碳酸钙（称取 0.500 0 g），检验结果是否准确。称取 0.300 0～0.350 0 g 烘干的试样置于已在高温烧过的瓷舟中，覆盖 4 g 四氧化三铅，将瓷舟送入瓷管的高温处，立即用胶塞塞紧，转动四通活塞使燃烧气体与量气管相通（此时活塞的手柄处于 90°角位），以 500 mL/min 的氧气流量通氧燃烧，将水准瓶置于下面，待量气管内的液面下降至近 0 位时（以 0 mL 作 0 位），快速转动活塞使燃烧气体与量气管的通路断开（此时活塞的手柄处于 135°角位），关闭氧气，开启胶皮塞，取出燃烧舟，检查封闭液 0 位及氢氧化钾吸收液刻度，转动活塞使量气管与吸收器相通（活塞手柄处于 180°角位）。再检查封闭液 0 位及吸收液刻度（若有变化，说明仪器与大气压力不等），若无变化，提高水准瓶，使量气管中气体压至吸收器中吸收，待量气管充满封闭液后，放下水准瓶，至吸收液面超过下面连接吸收管的磨口时，再提高水准瓶使吸收。重复 3 次，然后慢慢移动水准瓶至吸收液面于刻度处，0.5 min 后读取量气管的刻度数，并在同样条件下做空白试验。根据吸收前后气体的体积差、温度、大气压力，计算出总碳的含量（标准状态下，1 mL CO_2 为 0.000 5 g）
CaO 和 MgO	EDTA 滴定法	分取测定 SiC 制备的试液 100.00 mL 于 250 mL 容量瓶中，加约 50 mL 的水，1 滴甲基红指示剂溶液（1 g/L），滴加氨水至溶液呈黄色，立即用盐酸（1+1）滴至红色，并过量两滴，加入 5 mL 六亚甲基四胺溶液（150 g/L），冷却，加入 0.1 g 铜试剂，用水稀释至刻度定容，放置 1 h，干过滤于烧杯中 取 100.00 mL 上述试液于 300 mL 锥形瓶中，加 10 mL 氢氧化钠溶液（200 g/L），摇匀，加少量钙指示剂，以 EDTA 标准溶液（c=0.1 mol/L）滴定至纯蓝色为终点。同时进行空白试验。计算 CaO 的含量 同样取上述试液 100.00 mL 于 300 mL 锥形瓶中，加入 10 mL 的氨水-氯化铵缓冲溶液（pH10），加适量铬黑 T 指示剂，摇匀，以 EDTA 标准溶液（c=0.1 mol/L）滴定至纯蓝色为终点。同时进行空白试验。计算获得 CaO 和 MgO 的含量，减去 CaO 的量，即可得到 MgO 的含量
Fe_2O_3	磺基水杨酸光度法	分取测定 SiC 制备的试液 25.00 mL 于 50 mL 容量瓶中，加入 5 mL 磺基水杨酸溶液（150 g/L），边摇边加入氨水至呈稳定的黄色，再过量 4～5 滴，冷却，定容。以 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 420 nm 处测定吸光度。采用工作曲线法求得 Fe_2O_3 的含量
SiC	重量法	称取 1.000 g 试样放入铂金皿中，润湿，加 2 mL 硝酸、3～5 滴硫酸（1+1）、15 mL 氢氟酸，电热板加热蒸发至三氧化硫白烟冒尽，稍冷，加 15 mL 盐酸（1+1），加热 10～15 min，使表面杂质溶解，稍冷，用中速滤纸过滤，用温热的盐酸（1+19）洗涤铂皿及残留物 7～8 次，滤液及洗液收集于 250 mL 容量瓶中，冷却后定容，用于 Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO 和 MgO 的测定。残留物及滤纸放入铂皿中，低温灰化后于 750℃灼烧，冷却，称量，直至恒重。计算 SiC 的含量





续表 3.3-24

测定项目	分析方法	方法提要
硅的总量	重量法与硅钼蓝光度联用法	称取 0.250 0 g 试样于铂坩埚中，放入 1 100℃高温炉内灼烧 10~15 min，取出冷却。加 2 g 无水碳酸钠与硼酸混合熔剂（4+1）搅匀，再覆盖 0.5 g 混合熔剂，加盖并稍留缝隙，先于 750~800℃高温炉内加热30 min，再将温度逐渐升高至 1 100℃，待试样完全分解，取出，旋转坩埚使熔体附着于坩埚壁内冷却。将坩埚置于 200 mL 烧杯中，加 20 mL 水于坩埚中，浸泡 3 h，加 10 mL 盐酸于烧杯中，用水将坩埚外壁和坩埚盖冲洗干净，加 12 mL 盐酸（1+5）于坩埚中，在电炉板上加热浸取残余熔块，将坩埚内的溶液并入原烧杯中，将坩埚洗净。向烧杯中加 8 mL 盐酸，于电热板上加热浓缩至湿盐状态，冷却。加 2 mL 盐酸搅拌，加少许纸浆和 3 mL 甲基纤维素溶液（1.5 g/L），搅拌 1 min，放置 5 min 后，用中速定量滤纸过滤，滤液于 250 mL 容量瓶中，用盐酸（1+19）洗涤烧杯和玻璃棒，用一小片滤纸擦洗，使沉淀全部转移到滤纸上。用热的盐酸（1+19）将沉淀洗至白色，再用热水洗至无氯离子（用硝酸银溶液检验）。将所得沉淀连同滤纸放入坩埚内，烘干、灰化。置于高温炉中，逐渐升温至 1 050~1 100℃，灼烧 1 h，取出，冷却，称量。反复灼烧至恒重。灼烧后的沉淀用水润湿，加 4 滴硫酸（1+1），加 5 mL 氢氟酸，于电热板上低温蒸发至冒尽白烟。然后置于 1 050~1 100℃的高温炉中灼烧 15 min，取出，置于干燥器中冷却至室温，称量。反复操作至恒重。氢氟酸处理前后的质量差，即 SiO_2 的主量 在盛有残渣的坩埚中加 0.5 g 混合熔剂，于 1 050~1 100℃的高温炉内熔融 2~3 min，取出冷却。加 6 mL 盐酸（1+5）于坩埚中，于电炉板上加热浸取，溶液并入原滤液，定容于 250 mL 容量瓶中，摇匀 分取 10.00 mL 溶液于 100 mL 容量瓶中，加 10 mL 水和 5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），摇匀，放置 10~30 min。加 30 mL 混合酸（15 g 草酸溶于 250 mL 硫酸（1+8）中，稀释至 1 000 mL），立即加入 5 mL 硫酸亚铁铵（40 g/L），定容。用 3 cm 吸收皿，以空白溶液作参比，在波长 690 nm 处测定吸光度，由工作曲线法求得 SiO_2 的残存量。前面所得主量与残存量之和即为 SiO_2 的总含量
微量杂质	ICP-AES 法	称取 0.100 0 g 样品于铂坩埚中，加入 2 g 无水碳酸钠-硼砂（1+1）混合熔剂，混合均匀。在本生灯上，先用小火加热 15 min，再逐渐升温使得试样在高温下熔融，直到试样完全分解。用热水洗出熔块，加10 mL 盐酸，转移至 100 mL 容量瓶中，加水配制成体积分数 10%的盐酸试液。同时配制与样品试液相匹配的标准系列溶液（即加入相同量的硼酸和碳酸钠），利用 ICP-AES 法，选择合适的仪器条件和分析线，同时对 Fe_2O_3、MnO、CaO、PbO 等微量元素氧化物进行测定，通过工作曲线法计算各个元素氧化物的含量

表 3.3-25 碳化硼陶瓷的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	光度法	见表 3.3-21 锆钛酸铅陶瓷中测定 Al_2O_3 的部分
B 的总量	酸碱滴定法	称取 0.200 0 g 试样于铂坩埚中，加 3 g 无水碳酸钠和 0.1 g 硝酸钾，搅拌均匀后，再覆盖 1 g 无水碳酸钠，坩埚盖半开以使分解出来的气体逸出。将坩埚置于高温炉中，在 650℃处理 2 h，700℃处理 1 h，750℃处理 1 h，然后升温至 900℃熔融 30 min，取出，旋转坩埚，使熔融物附着于坩埚壁上，冷却后，以水洗净坩埚外壁，放入已盛有 100 mL 盐酸（3+17）的 250 mL 烧杯中，不断摇动烧杯加速熔块溶解，待熔块完全溶解后，用水洗出坩埚和坩埚盖，移入 250 mL 容量瓶中，冷却后，用水稀释至刻度，定容，备用
B 的总量	酸碱滴定法	分取制备的试液 50.00 mL 于 250 mL 烧杯中，用水稀释至 70~80 mL，加 1 滴甲基红指示剂溶液。以下操作同表 3.3-8 中 B_2O_3 的测定
B_2O_3	酸碱滴定法	称取 1.000 0 g 试样于 250 mL 烧杯中，加 100 mL 水，加热至微沸并保持 30~40 min，加 1~2 滴甲基红指示剂溶液，以下步骤同表 3.3-8 中 B_2O_3 的测定
C 的总量	直接燃烧气体容量法	见氮化硅中测定碳总量的部分（表 3.3-24）
Fe_2O_3	磺基水杨酸光度法	分取测定 B 总量制备的试液 25.00 mL 于 50 mL 容量瓶中。以下步骤见表 3.3-24 中磺基水杨酸光度法测定 Fe_2O_3 的部分
SiO_2	硅钼蓝光度法 $w(SiO_2)<2.0\%$	分取测定硼总量时制备的试液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，加 5 mL 钼酸铵溶液（50 g/L），20 mL 水，摇匀放置，使其显色完全。加 20 mL 酒石酸溶液（50 g/L），3 mL 1，2，4-酸还原剂溶液（1-氨基-2-萘酚-4-磺酸 0.15 g、无水亚硫酸钠 0.7 g、亚硫酸氢钠 9 g 于 100 mL 水溶液），摇匀放置 20 min，定容。用 1 cm 吸收皿，以水作参比，于波长650~700 nm处测定吸光度。同时进行空白试验。由工作曲线法计算得到 SiO_2 的含量
TiO_2	过氧化氢光度法 $w(TiO_2)$：0.5%~10%	在铂坩埚中加入 0.5 g 硼酸和 3 g 碳酸钠，于 600℃左右加热除去熔剂中的水分，冷却，用玻璃棒将熔剂压碎。加入称取的试样 0.100 0~0.500 0 g，搅匀，加热熔融，加热硫酸（1+9）浸出熔块，溶液移入 100 mL容量瓶中，用上述硫酸洗涤铂坩埚，并稀释至 100 mL。分取 5.00~10.00 mL 试液置于 100 mL 容量瓶中，加硫酸（1+19）至约 60 mL，加 3 mL 过氧化氢溶液（3+97），用硫酸（1+19）稀释至刻度，摇匀。如溶液呈浑浊可以过滤。以 1 cm 吸收皿，以试剂空白作参比，于波长 420 nm 处测定吸光度。由工作曲线上求得 TiO_2 的含量
微量杂质	ICP-AES 法	见表 3.3-24 氮化硅测定微量杂质的部分



6.2.6 微晶玻璃的分析

微晶玻璃是通过附加的热处理使玻璃基体中长出大量均匀分布的微小晶体而形成的一类特殊玻璃材料，又称玻璃陶瓷。微晶玻璃主要有 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2，MgO-Al_2O_3-SiO_2，CaO-Al_2O_3-SiO_2 等。这里仅介绍 Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 的分析测定，具体分析方法见表 3.3-26。

表 3.3-26 锂系微晶玻璃的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Al_2O_3	EDTA 滴定法	称取 0.300 0 g 试样于铂金皿中，以水湿润，加 5 mL 硫酸（1+1）和 8 mL 氢氟酸，加热分解试样后，冒烟至近干，冷却。用水冲洗皿壁，加 5 mL 硫酸（1+1），再冒烟至近干。加 10 mL 硫酸（1+1）和 10～20 mL水，加热溶解，转入 250 mL 容量瓶中（有时有磷酸锆沉淀析出，用沉淀帚扫下），用水稀释至约 100 mL硫酸溶液（1+19），冷却。滴加 2 mL 铜铁试剂溶液（50 g/L），以紧密滤纸过滤，滤液加热煮沸 3～5 min，冷却后移入 250 mL 容量瓶中，定容。分取 50.00 mL 试液于烧杯中，加入 5 mL 酒石酸溶液（10 g/L），准确加入 EDTA 标准溶液（c=0.02 mol/L），过量 3～5 mL，加热至近沸，加 2 滴对硝基苯酚指示剂溶液，用氨水（1+1）及盐酸（1+1）调节至溶液刚刚呈无色，然后加 5 mL 乙酸铵缓冲溶液（300 g/L），煮沸 3 min，冷却。加数滴 PAN 指示剂，用硫酸铜标准溶液（c=0.02 mol/L）滴定至溶液呈紫红色即为终点（近终点时，加入 10 mL 乙醇，有利于终点的判断）。按理论计算 Al_2O_3 的含量
P_2O_5	磷钒钼黄光度法	见表 3.3-19 传统陶瓷和建筑陶瓷的分析方法中 P_2O_5 的测定
SiO_2	氟硅酸钾滴定法	参见表 3.3-2 中 SiO_2 的测定
TiO_2	过氧化氢光度法 $w(TiO_2)$：0.5%～10%	称取 0.500 0 g 试样于铂金皿中，用水湿润，加 10 mL 硫酸（1+1），10 mL 氢氟酸，小心加热至试样分解后，蒸发到硫酸冒烟至近干，冷却。用水吹洗皿壁，再加 5 mL 硫酸（1+1），加热冒烟至近干，冷却后加入 25 mL 硫酸（1+1），小心加热溶解残渣。将溶液转移至 250 mL 烧杯中，洗净铂金皿，加热至溶液澄清，冷却，定容于 250 mL 容量瓶中。分取 25.00 mL 试液于 100 mL 容量瓶中，加 3 mL 过氧化氢溶液（3+97），用硫酸（1+19）稀释至刻度，定容。用 1 cm 吸收皿，以水作参比，于波长 420 nm 处测定吸光度。由工作曲线法计算求得 TiO_2 的含量
ZrO_2	茜素磺酸钠光度法	称取 0.100 0 g 试样于铂坩埚中，加 1 g 碳酸钠和 1 g 硼砂，搅拌均匀，熔融。熔块用水浸出于烧杯中，用水稀释至 100～150 mL，加热使熔块分散后，温热 10 min。用中速滤纸过滤，以热的氯化铵溶液（10 g/L）洗涤烧杯及沉淀，随后用热水洗涤 2 次。将沉淀及滤纸置于原烧杯中，加 20 mL 盐酸（1+1），坩埚用盐酸洗净，溶液并入烧杯中，加热溶解沉淀，用快速滤纸过滤到 100 mL 容量瓶中，以热的盐酸（1+99）溶液洗涤，冷却，定容。分取 10.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，加 5 mL 茜素磺酸钠溶液（2 g/L），加水稀释至约 20 mL，将容量瓶置于水浴中，加热水浴至沸腾 2 min 后，冷却，定容。以 1 cm 吸收皿，用试剂空白作参比，于波长 530 nm 处测定吸光度。从工作曲线计算 ZrO_2 的含量
Li_2O、K_2O 和 MgO 等	原子吸收光谱法	称取试样 0.100 0 g 于铂金皿中，润湿，加 4 mL 高氯酸，10 mL 氢氟酸，加热至试样全部分解澄清，升温冒烟至近干，稍冷。沿皿壁加 4 mL 高氯酸，加热冒烟 1 min，冷却。将试液转移至 100 mL 容量瓶中，用水定容 分取 5.00 mL 试液于 50 mL 容量瓶中，加 2.5 mL 氯化锶溶液（200 g/L），用水稀释至刻度，定容。用含 10 g/L 氯化锶的钙、镁混合标准溶液作标准，以原子吸收分光光度法测定试样中钙、镁的含量 另取试液稀释 10 倍后，利用原子吸收分光光度法，以工作曲线法测定锂、钾、钠等元素的含量

6.2.7 生物陶瓷等的分析

新型陶瓷的种类很多，除了前面介绍的各种陶瓷之外，以其功能的不同，还有包括生物陶瓷在内的多种先进陶瓷材料。生物惰性陶瓷，如氧化铝陶瓷一般来自于高纯氧化铝，及添加剂 MgO、CaO、BaO、TiO_2 等，其测定可参见前面所述的氧化铝陶瓷的分析。生物活性陶瓷主要有生物活性玻璃、羟基磷灰石陶瓷和磷酸三钙陶瓷，一般是在 CaO-P_2O_5 系中加入适量的 Na_2O、K_2O、MgO、SiO_2、CaF_2 等，多数成分的测定也可以参阅前面各类陶瓷的测定方法，从中找到类似的分析方法。

7 常见单晶材料的分析

7.1 水晶中痕量杂质元素的分析方法

水晶试样先以淬火法使之裂成小块，然后粉碎，细小粉粒用热的稀盐酸洗涤，并用水冲洗后，烘干，用于下面的测定（见表 3.3-27）。

表 3.3-27 水晶中痕量杂质元素的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ag	AAS 法或 ICP-AES 法	称取 1.000 0 g 试样于铂坩埚中，加 10 mL 氢氟酸和 6 滴硫酸，盖上坩埚盖，电炉上低温加热，待试样完全分解后，略开坩埚盖，升温冒烟至干，稍冷，加入 10 mL 盐酸（1+9），温热溶解残渣。用 ICP-AES 测量，或用 AAS 测量 Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Fe、Mn、Mn、Ag 等
Pb	极谱法	称取 1.000 0 g 试样于铂皿中，加 20 mL 氢氟酸和 2 mL 硫酸，加热待试样完全分解后，继续加热至硫酸冒烟，并蒸发至干，以 1 mL 盐酸（1+1）溶解残渣，加 2 mL 氢氧化钠（c=5 mol/L），移入 10 mL 容量瓶，用水稀释至刻度，记录铅的极谱图，用标准比较法计算含量





续表 3.3-27

测定项目	分析方法	方法提要
Sn	极谱法	称取1.0000 g试样于铂皿中，加20 mL氢氟酸和2 mL硫酸，加热待试样完全分解后，继续加热至硫酸冒烟，并蒸发至干，以1 mL盐酸（1+1）溶解残渣，移入蒸馏瓶中。加20 mL硫酸，升温至170～200℃，通溴化氢和氯化氢气体25 min，逸出的溴化锡气体以冰浴冷却的15 mL水吸收后，加入0.2 mL硫酸和1 mL硝酸，在80℃水浴上蒸到只剩0.2 mL硫酸时，加热赶去硫酸，以2 mL盐酸（1+1）溶解残渣。溶液移入加有2 g氯化铵的10 mL容量瓶，用水稀释至刻度。记录锡的还原峰，用标准比较法计算含量

7.2　红宝石的分析方法

将一块红宝石试样放在一支石英管一端，在煤气灯上大火烧红后，立即投入冷水中，反复多次，使之碎裂，烘干，然后用磨样机粉碎，先后用盐酸和去离子水洗涤，烘干后用于下面的测定。测定方法见表3.3-28。

表3.3-28　红宝石的分析方法

测定项目	分析方法	方法提要
Cr_2O_3	二苯基碳酰二肼光度法	称取0.1000 g试样于石英坩埚中，加入3 g焦硫酸钾，熔融1 h左右，待试样分解后冷却。熔块用热水浸出于250 mL烧杯中，加热至熔块溶解（铬含量高的试样可在溶液冷却后，移入250 mL容量瓶，稀释至刻度后，吸取部分试液测定）。滴加氢氧化钠溶液（200 g/L）直到有氢氧化铝沉淀，加入10 mL硫酸（5+95），加6滴高锰酸钾溶液（3 g/L），煮沸5分钟。冷却后移入100 mL容量瓶，加入5 mL DPC丙酮溶液（5 g/L），稀释至刻度。在10～30 min内，用1 cm（或根据浓度选4 cm或10 cm）吸收皿，以蒸馏水作参比，于波长540 nm处读出吸光度，从工作曲线查得Cr_2O_3含量
Fe_2O_3	邻二氮杂菲-硫氰酸盐光度法	称取0.3000 g试样于铂坩埚中，加入4 g重结晶硼砂，放在煤气灯上以大火灼烧3～5 min至清，冷却。熔块用水浸出于100 mL石英烧杯中，加热至全部溶解，冷却。移入125 mL分液漏斗中，加入3 mL邻二氮杂菲-硫氰酸钾显色剂［取38 mL邻二氮杂菲溶液（2 g/L），24 mL硫氰酸钾溶液（500 g/L），置于125 mL分液漏斗中，加盐酸（1+1）至沉淀溶解，用盐酸和氨水调节pH至0.5～1。用甲基异丁酮萃取至无色，甲基异丁酮每次用量5 mL。弃去有机相，水相备用］，用盐酸（1+1）和氨水（1+1）调节pH至0.5～1。用水稀释至50 mL，加5 mL甲基异丁酮，萃取1 min，待分层后将有机相移入离心管，离心3 min后，将澄清的有机相倒入1 cm吸收皿，加盖。以试剂空白作参比将溶液进行比色，于波长520 nm处读出吸光度，从工作曲线查得Fe_2O_3含量
Na、Mg、K、Ca、Mn、Ni、Cu、Ga	AAS法或ICP-AES法	试样用磷酸-硫酸混合酸分解，通过离子交换柱分离除去混合酸，再用盐酸将铝和其他元素一起淋出。淋出液经蒸发浓缩后，在水浴中用氯化氢气体饱和，以水合氯化铝形式分离铝。除去铝的溶液可用AAS法或ICP-AES法测量（根据实际情况，用ICP-AES法测量时也可不分离铝）
Nd_2O_3	X射线荧光光谱法	制备工作曲线：光谱纯氧化铝和光谱纯氧化钕分别经1000℃高温处理后冷却，用它们配制一组（5～7个）含氧化钕5 μg/g～500 μg/g（余量为氧化铝）的样品，试样量保持总量为1.0000 g。在铂（95%）-金（5%）合金坩埚中称入7.0000 g四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂（质量比6∶11），加入上述试样，混匀，在熔样炉中以1150℃熔融30 min，熔融过程中摇动坩埚使熔体均匀。在熔融25 min后，加入5m g碘化铵固体，继续熔融，并赶净气泡后，将熔体倒入经过预热的内径32 mm的铂-金合金皿，冷却后得到透明玻璃片用于测量。用波长色散X射线荧光光谱仪分别测量铝的Kα线和钕的Lα线的强度，并扣除背景，然后根据浓度作工作曲线，用理论α系数校正基体效应 未知样测量：称取1.0000 g试样，用前述相同的方法制成玻璃片，在相同的测量条件下分别测量铝的Kα线和钕的Lα线的强度，根据工作曲线求出Nd_2O_3的含量
SiO_2	钼蓝光度法	称取0.3000 g试样于铂坩埚中，加入4 g重结晶硼砂，放在煤气灯上以大火灼烧3～5 min至清，冷却。熔块用水浸出于100 mL塑料烧杯中，保持体积约50 mL，水浴加热至全部溶解。用盐酸中和至溶液澄清，再用盐酸和氨水调节pH至1.2。用移液管加入10 mL钼酸铵溶液（125 g/L）。在40～50℃水浴上温热10 min，稍冷，加入15 mL硫酸（1+1）、2 mL亚硫酸氢钠和1，2，4-氨基萘酚磺酸的混合还原剂，搅拌，冷却。放置20 min后定容到100 mL。以试剂空白作参比对溶液进行比色，用10 cm吸收皿，于波长810 nm处读出吸光度，从工作曲线上查得SiO_2含量

8　无机非金属涂层的分析

涂层分析一般是根据涂层的特性，将涂层溶解下来后，根据不同的元素，采用合适的方法进行测量。运用现代仪器则不需要溶解涂层，X射线荧光光谱法可以同时测定涂层的化学组成和面密度；辉光放电光谱法和辉光放电质谱法也可以测量涂层的厚度和化学组成；带能谱的电镜（扫描和透射）、电子探针、二次离子质谱法、X射线光电子能谱法等均能对涂层的化学组成提供有价值的信息。

编写：卓尚军（中国科学院上海硅酸盐研究所）
申如香（中国科学院上海硅酸盐研究所）
孙伟斌（中国科学院上海硅酸盐研究所）
王安宝（中国科学院上海硅酸盐研究所）

第4章　高分子材料分析方法

高分子材料通常是指以聚合物为主体成分并加入各种有机和无机添加剂（助剂）配制成的或再经过加工成型制成的材料。如日常生活中人们常见的各种塑料、橡胶、纤维制品及涂料、胶黏剂等。因此，高分子材料是一种多组分的混合物，其中所含聚合物是决定该材料基本性能和用途的主要组分，例如为大家所熟知的聚乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯腈，虽然在结构上只差一个基团，可是由它们制成的材料的性能是完全不同的。在聚合物中再加入各种助剂后，它们的性能会发生更大的变化，即使是同一种聚合物，由于其中加入的助剂不同，也能制成性能和用途不同的材料，如聚氨酯可以制成涂料、橡胶、纤维、胶黏剂和泡沫塑料等。此外，聚合物为了便于加工，防止热、氧和光对其性能造成不利影响，延长使用寿命，还加入了一些加工助剂如抗氧剂和紫外吸收剂等。例如，一种民用普通绝缘电线包皮材料，其配方为：

聚氯乙烯（PVC）	100份
邻苯二甲酸二辛酯（DOP）	45份
三盐基性硫酸铅（$3PbO\cdot PbSO_4\cdot H_2O$）	5份
二盐基性亚磷酸铅（$2PbO\cdot PbHPO_4\cdot 1/2H_2O$）	2份
硬脂酸钙	1份
煅烧黏土	10份
着色颜料	若干

其中，聚氯乙烯是材料主体，起绝缘和包裹导线的作用；邻苯二甲酸二辛酯为增塑剂；三盐基性硫酸铅和二盐基性亚磷酸铅为热稳定剂；硬脂酸钙为加工润滑剂；而黏土系填充料，能起到提高材料绝缘性、增加强度和降低材料成本等作用。

正是由于上面提到的一些原因，高分子材料的组分往往是比较复杂的，给高分子材料的分析带来了诸多困难。高分子材料中的助剂可以是无机物或有机物（大分子的或小分子的），也可能是二者都有。因此，高分子材料的分析涉及到高分子化合物、小分子有机化合物和无机化合物三类化合物的分析鉴定工作。这种情况在其他材料如金属材料、硅酸盐材料的分析中是没有的。特别是随着高分子化学的发展，新型聚合物不断出现，高分子材料中助剂的种类日益增多，高分子材料的组分构成更加多样化，给分析工作带来许多困难因素。

高分子材料中的各个组分在化学结构上有很大的不同，因而反映在它们间的化学性质和物理性质上也有很大的差别，利用这种化学和物理性质上的差别，在进行分析时，可选择不同的化学或物理方法将组分逐一分离，然后采用合适的分析方法和手段，对其分离的组分进行鉴定。

1　分析的准备工作

1.1　高分子试样的了解和调查

目前，对于高分子材料的分析尚未形成一套较系统和普遍适用的步骤和方法，其原因是因为构成各种高分子材料的组分范围广泛，门类繁多，性质各异。当然也不是完全没有能一般适用的步骤和方法可供参考。对于从事高分子材料分析的工作者来说，除了需要熟悉和掌握工作常用的一些分析方法和手段（如色谱、光谱等）外，更应对分析对象——高分子材料中有关聚合物及各类助剂的结构、性能和应用方面的基本知识有尽可能多的了解。

了解样品的来源、用途和性能对分析者来说是非常重要的。对样品的来源、用途、固有特性与使用特点作尽可能仔细的了解，往往能大大缩小分析的范畴，省去一些不必要的工作量。对样品的外观进行认真的观察和用一些简单的试验方法进行初步检测，可以进一步缩小范围，有不少样品所含聚合物类型往往就可大致确定下来。在此基础上，再制定对材料中各组分分离和分析的具体方案。

一般来说，民用的、常见的量大面广的高分子材料大都是一些价廉的通用聚合物制品；而军工产品，特别是某种新式兵器、宇航、潜艇上的设备，则可能是一些比较特殊的或新型的聚合物制成的材料。不同的用途要求不同的材料。要求在高温下长期使用的材料，只能是含氟、硅、硼或杂环聚合物的材料；要承受负载或压力的，大都是交联结构的树脂或由某些无机材料增强的复合材料；耐强化学介质（强酸、强碱、强氧化剂）的高分子材料应首先考虑含氟聚合物；而起黏合作用的材料，一般都带有羟基、羧基、酯基、亚胺基、氯原子等极性基团。

对样品外观（物理状态、颜色、透明度、光泽等）的观察也有助于对聚合物的判断。如果样品本身是纤维或橡胶，那么只要在有关聚合物品种中考虑，如若材料的透明度很好，就不太可能是诸如聚乙烯、聚丙烯、聚甲醛、聚酰胺或聚四氟乙烯等结晶性好的聚合物。

借助于显微镜的观察，有时可以看出高分子材料组分的非均一性，如石棉、云母、纤维物等。

因此，通过对样品的来源、外观、用途的了解，能很快排除不少可能性，缩小分析范围。

1.2　燃烧试验

观察样品在隔火加热及在火焰中燃烧时所反映出的各种现象，包括外形变化、燃烧的难易程度、火焰的特征以及释放出来气体的气味和酸碱性等，能初步检测出不少高分子材料中的聚合物。

各种聚合物在燃烧时的特性，汇总于表3.4-1及图3.4-1，在试验时有很好的参考价值。但需要指出的是，不能单凭燃烧观察到的现象作出聚合物归属的肯定结论。其原因是：表中所列燃烧特征是单一聚合物燃烧时所表现出来的特征，共聚物或共混物的燃烧特性就有别于它们的均聚物。高分子材料除聚合物外尚有其他添加剂存在，它们或多或少会对聚合物的燃烧特性有所影响，如塑料中加有阻燃剂及无机填料就会明显改变燃烧的难易程度；无苯环和双键的聚合物中加入邻苯二甲酸酯类作增塑剂，燃烧时也会冒黑烟；高分子材料中因含有的某种有机助剂成分燃烧分解时的特殊气味，也可能会掩盖聚合物本体分解产生的气味等。此外，燃烧试验是破坏性试验，当需分析的高分子材料样品量少时就不适合。



表 3.4-1　各种聚合物在燃烧时的特点

试样的燃烧特点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其　他	
不燃烧	无变化				在烈火中生成白色 SiO_2 的外形	有机硅
		强酸性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢		聚四氟乙烯
	变软	强酸性		在烈火中分解出刺鼻的氟化氢和氯化氢		聚三氟氯乙烯
火焰中很难燃烧，离开火焰后自灭	保持原形，然后开裂和分解	中性	发亮；冒烟	酚与甲醛味		酚醛树脂
		碱性	淡黄，边缘发白	氨、胺（鱼腥）、甲醛味	焦化	尿醛树脂 三聚氰胺树脂
火焰中能燃烧，不容易点燃，离开火焰后自灭	分解	强酸性	边缘发绿	氯化氢与焚纸味		氯化橡胶
	首先变软，然后分解；样品变为褐色或黑色	强酸性	黄橙，边缘发绿	氯化氢味		聚氯乙烯 聚偏氯乙烯
	变软，不淌滴	中性	绿；起炱（冒黑烟）			氯化聚醚
	收缩，变软，熔化	酸性	黄橙，边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-丙烯腈共聚物
	变软	酸性	黄，边缘发绿	氯化氢味		氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物
	熔化，分解，焦化	中性，开始时为弱酸性	明亮；起炱	无特殊味		聚碳酸酯
火焰中能燃烧，不太容易点燃，离开火焰后自灭	熔化，淌滴，然后分解	碱性	黄橙，边缘蓝色	烧头发、羊毛味		聚酰胺
	分解，焦化	碱性	黄，光亮	烧头发、羊毛味		酪素塑料
火焰中能燃烧，容易点燃，离开火焰后自灭	熔化，成滴	酸性	暗黄；起炱	乙酸味		三乙酸纤维素
	胀大，变软分解	中性	黄；冒烟	苯胺，甲醛味		苯胺-甲醛树脂
火焰中能燃烧，离开火焰后慢慢自灭	通常会焦化	中性	黄	苯酚，焚纸味		层压酚醛树脂
	熔化，焦化	中性	明亮；冒烟	苯甲醛（苦杏仁）味		苄基纤维素
	熔化，变软，变褐色，分解	中性	明亮	刺激味		聚乙烯醇
火焰中能燃烧，不容易点燃，燃后能继续燃烧	变软，熔化，淌滴		黄橙；起炱	甜香，芳香味		聚对苯二甲酸乙二醇酯
	熔化，分解	中性	明亮	刺激味（丙烯醛）		醇酸树脂
	熔化，缩成滴	酸性	蓝，边缘发黄	油酯味		聚乙烯醇缩丁醛
		酸性	边缘发紫	乙酸味	不像聚乙烯醇缩丁醛那样会淌滴	聚乙烯醇缩乙醛
		酸性	黄-白	稍有甜味	同上	聚乙烯醇缩甲醛

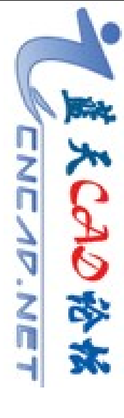


续表 3.4-1

试样的燃烧特点						聚合物类别
燃烧性	试样的外形变化	分解出的气体的酸碱性	火焰的外表	分解出的气体的气味	其　他	
火焰中能燃烧，不容易点燃，离开火焰后能继续燃烧	熔化，缩成滴	中性	明亮（中间发蓝）	石蜡（蜡烛吹熄）味	滴下小滴继续燃烧	聚乙烯
		中性	同上	同上	同上	聚丙烯
		中性	黄，明亮；起炱	辛辣味		聚酯（玻璃粉填料）
			黄，边缘发蓝	酯味		丙烯酸酯树脂
火焰中能燃烧，很容易点燃，离开火焰后继续燃烧	变软	中性	明亮；起炱	甜味（苯乙烯）		聚苯乙烯 聚甲基苯乙烯
		酸性	深黄，明亮；稍起炱	乙酸味		聚乙酸乙烯酯
	变软，燃烧过的部分发黏	中性	深黄；起炱	烧橡皮味		天然橡胶
	变软，稍有焦化	中性	黄，边缘发蓝，明亮；稍起炱；有破裂声	水果甜味（甲基丙烯酸甲酯）		聚甲基丙烯酸甲酯
	变软	中性	黄；起炱	烧橡皮味		硫化的丁腈橡胶
	熔化与分解	中性	明亮；起炱	刺鼻味		聚丙烯酸酯
		中性	蓝	甲醛味		聚甲醛
		中性	明亮	与焚纸味有些相似		聚异丁烯
	熔化，形成继续燃烧的小滴	酸性	深黄；稍起炱	丙酸和焚纸味		丙酸纤维素
		酸性	深黄；稍起炱	丙酸和乙酸味		乙酸-丙酸纤维素
		酸性	深黄；稍起炱	乙酸和丁酸味		乙酸-丁酸纤维素
	熔化，焦化	中性	黄绿	稍有甜味，焚纸味		甲基纤维素
	熔化，滴滴，燃烧迅速，焦化		黄橙；冒灰烟	辛辣刺激味		聚氨酯
火焰中能燃烧，非常容易点燃，离开火焰后继续燃烧	燃烧剧烈和完全	强酸性	发光；褐色气体	二氧化氮味	如含樟脑作为增塑时，燃烧时有樟脑味	硝酸纤维素

1.3　溶解性试验

另一行之有效的试验是聚合物溶解性试验。线性聚合物除聚四氟乙烯等个别聚合物外都能溶解于一定的溶剂中。而交联结构的聚合物则不会溶解，至多只能在某种溶剂中溶胀。在进行溶解性试验时，必须认识到聚合物在溶剂中的溶解特点：聚合物的分子量越大，它在溶剂中的溶解速度越慢。分子量在十万至百万的，需要 1～2 天才能溶解完全。溶解过程中聚合物首先出现溶胀现象，然后才溶解。因此，溶解试验必须要有耐心。将样品剪切、研磨成碎末，使它们与溶剂接触面增大，有助于加速溶解过程。提高温度也能加快聚合物的溶解。表 3.4-2 列出了某些聚合物在一些溶剂中的溶解性质。从表中可以看出，各种聚合物在溶解性方面的差别不如燃烧试验所反映出来的燃烧特性的差别那样明显，因而特征性较差。一般地说，这种溶解性试验法适合于鉴别那些品种不太多和属于某类用途的聚合物。但是各种聚合物的溶解特性是对高分子材料进行组分分离的依据，所以这种溶解性试验是高分子材料组分系统分离前必不可少的一步。



- 将样品放在火焰的边缘（如果不燃烧，将样品移入火焰中，不超过10s）
  - 样品不燃烧
    - 样品慢慢变形
      - 样品不被HNO_3+HCl (1:3)浓溶液破坏 → **聚氟代烃**
      - HCl味 → **聚偏氯乙烯或聚氯乙烯或氯乙烯共聚物**
    - 样品不变形
      - 甲醛味 → **尿醛树脂**
      - 强鱼腥味 → **三聚氰胺—甲醛树脂**
      - 苯酚味 → **含无机填料的酚醛树脂**
  - 在火焰中燃烧
    - 样品在移出火焰后就熄灭
      - 样品燃烧时呈黄色，稍能燃烧
        - 喷绿色火星；辛辣味 → **聚氯乙烯**
        - 苯酚味带有焚纸味 → **含有机填料的酚醛树脂**
        - 从火焰中喷出火星乙酸味 → **乙酸纤维素**
      - 样品燃烧时能熔融并滴滴；烧羊毛味与头发味；样品慢慢溶于50%的HCl → **尼龙66**
    - 样品移出火焰后继续燃烧（在燃烧时迅即观察火色）
      - 样品缓慢燃烧(甚至自行熄灭)；冒黑烟，辛辣味与酚有些相似（样品一般都是浅色的） → **环氧树脂**
      - 样品猛烈燃烧；鲜明的白烟 → **硝酸纤维素**
      - 样品缓慢燃烧；蓝色火焰；微弱的甲醛味 → **聚缩醛类**
      - 蓝色火焰
        - 样品不熔融
          - 水果味 → **丙烯酸类树脂**
          - 烧羊毛和头发味；慢慢地溶于50%的HCl → **尼龙66**
        - 样品熔融；滴滴
          - 掉下的滴滴可能会燃烧
            - 油酯味 → **乙酸-丁酸纤维素**
            - 刺鼻味 → **丙酸纤维素**
          - 掉下的滴滴总是燃烧，燃蜡烛味，样品浮于水面
            - 样品柔软 → **低密度聚乙烯**
            - 样品相当硬 → **高密度聚乙烯**
            - 样品较硬，表面较耐刻划 → **聚丙烯**
      - 黄色火焰
        - 样品熔融并滴滴，滴滴可能会燃烧，乙酸味 → **乙酸纤维素**
        - 冒浓烟；带烟炱
          - 煤气味 → **聚苯乙烯**
          - 乙酸味 → **聚乙酸乙烯酯**
      - 黄色火焰有蓝色边缘
        - 样品熔融并滴滴，滴滴可能会燃烧
          - 烧糖的味 → **乙基纤维素**
          - 黄油变酸味 → **乙酸-丁酸纤维素**
        - 样品发出劈啪声并成碎片 → **聚酯树脂**

图 3.4-1　用燃烧试验聚合物的系统鉴定

表 3.4-2 聚合物的溶解性

塑 料	可 溶	不 溶
醇酸树脂	氯代烃类，低级醇类，酯类	烃类
固化的氨基-甲醛树脂	苄胺（160℃），氨	
纤维素，再生纤维素醚类	Schweizer 试剂[①]	有机溶剂
甲基纤维素	水，稀的氢氧化钠，2-氯乙醇，二氯甲烷，甲醇	丙酮，乙醇等
乙基纤维素	甲醇，二氯甲烷，甲酸，乙酸，吡啶	脂肪烃及芳香烃，水
苄基纤维素	丙酮，乙酸乙酯，苯，丁醇	脂肪烃，低级醇，水
纤维素酯类	酮类，酯类	脂肪烃类，水
硝化纤维素	低级醇类，乙酸酯类，酮类，醚-醇（3:1）	醚，苯，氯代烃类
含氯聚合物类		
氯化橡胶	酯类，酮类，四氯化碳，亚麻籽油（80～100℃），四氢呋喃	脂肪烃
氯丁橡胶	甲苯，氯代烃类	醇类
橡胶盐酸盐	酮类	脂肪烃，四氯化碳
氯化聚醚	环己酮	乙酸乙酯，二甲基甲酰胺，甲苯
聚三氟氯乙烯	热的氟代溶剂（例如 2，5-二氯-α-三氟甲苯，于130℃）	所有常用溶剂
聚氯乙烯	二甲基甲酰胺，四氢呋喃，环己酮	醇类，乙酸丁酯，烃类，二氧六环
氯化聚氯乙烯	二氯甲烷，环己烷，苯，四氯乙烯	
聚偏氯乙烯	四氢呋喃，酮类，乙酸丁酯，二甲基甲酰胺（热的），氯苯（热的）	醇类，烃类
共聚物类		
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯	二氯甲烷	醇类，脂肪烃，水
苯乙烯-丁二烯	乙酸乙酯，苯，二氯甲烷	醇类，水
氯乙烯-乙酸乙烯酯	二氯甲烷，环己酮，四氢呋喃	醇类，烃类
氧茚-茚树脂	芳香烃，氯代烃，酮类，酯类，吡啶，干性油	醇类，水
环氧树脂		
中间体类	醇类，二氧六环，酮类，酯类	烃类，水
固化的含氟聚合物	实际上不溶	
聚四氟乙烯	碳氟化合物油，例如热的 $C_{21}F_{44}$	所有溶剂，沸腾的浓硫酸
聚氟乙烯	在 110℃以上：环己酮，碳酸丙烯酯，二甲基亚砜，二甲基甲酰胺	
聚偏氟乙烯	二甲基亚砜，二氧六环	
天然橡胶	氯代烃及芳烃类	醇类，丙酮，乙酸乙酯
固化酚醛树脂	苄胺（200℃），热碱	
未固化酚醛树脂	醇，酮类	氯代烃，脂肪烃
聚丙烯酸衍生物		
聚丙烯酰胺	水	醇类，酯类，烃类
聚丙烯腈	二甲基甲酰胺，丁内酯，硝基苯酚，无机酸，二甲基亚砜，某些无机盐的水溶液	醇类，酯类，酮类，甲酸，烃类
聚丙烯酸酯类	芳香烃，酯类，氯代烃，丙酮，四氢呋喃	脂肪烃类
聚甲基丙烯酸酯类	芳香烃，二氧六环，氯代烃，酯类，酮类	乙醚，醇类，脂肪烃类
聚酰胺类	酚类，甲酸，四氟丙醇，浓无机酸	醇类，酯类，烃类

续表 3.4-2

塑 料	可 溶	不 溶
聚丁二烯	芳香烃类，环己烷，二丁基醚	醇类，酯类
聚碳酸酯类	氯代烃类，二氧六环，环己酮	醇类，脂肪烃类，水
聚酯类（不饱和、未固化的）	酮类，丙烯酸酯类	脂肪烃类
聚对苯二甲酸乙二醇酯	甲酚，浓硫酸，氯苯酚	
聚乙烯	二氯乙烯，1，2，3，4-四氢萘，热的烃类	极性溶剂：醇类，酯类等
聚乙二醇	氯代烃类，醇类，水	脂肪烃类
缩甲醛	热溶剂：酚类，苄醇，二甲基甲酰胺	醇类，酮类，芳香烃
聚异戊二烯	苯	醇类，酮类，酯类
聚甲醛	二甲基甲酰胺（150℃），二甲基亚砜	烃类，醇类
聚丙烯	在高温下：芳香烃，氯代烃，四氢萘	醇类，酯类，环己酮
聚苯乙烯	芳香烃，氯代烃，吡啶，乙酸乙酯，甲乙酮，二氧六环，四氢萘	醇类，水，脂肪烃
聚氨酯	四氢呋喃，吡啶，二甲基甲酰胺，甲酸，二甲基亚砜	乙醚，醇类，苯，水，盐酸（6 mol/L）
聚乙烯醇缩乙醛	醚类，酮类，四氢呋喃	脂肪烃类，甲醇
聚乙烯醇缩甲醛	二氯乙烷，二氧六环，冰醋酸，酚类	脂肪烃类
聚乙酸乙烯酯	芳香烃，氯代烃，丙酮，甲醇，醚类	脂肪烃类
聚乙烯基醚类		
聚乙烯基甲醚	甲醇，水，苯	碱，可溶性盐类，脂肪烃类
聚乙烯基乙醚	芳香烃，氯代烃，酯类，醇类，酮类	水
聚乙烯基丁醚	脂肪烃，芳香烃，氯代烃，酮类	醇类
聚乙烯醇	甲酰胺，水	乙醚，醇类，脂肪烃及芳香烃，酯类，酮类
聚乙烯咔唑	芳香烃，氯代烃，四氢呋喃	乙醚，醇类，酯类，脂肪烃类，酮类，四氯化碳

① Schweizer 试剂：于含有 10 g 硫酸铜的 100 mL 水溶液中加入含 5 g 氢氧化钠的水溶液 50 mL，滤出沉淀，用水洗涤并置于烧杯中，然后加入 20 mL 浓氨水，静置过夜。

1.4 高分子元素定性、定量分析

（1）高分子元素定性分析

通常需先将高分子材料中各种助剂分离除去后，再作高聚物组成元素定性分析。在常见高聚物中可能遇到的元素有 C、H、O、N、S、Cl、Br、F、P、Si、B、Ti，由于高聚物中总含碳，并常含有氢，且尚未有简易检出氢、氧的方法，因此在作高聚物元素定性分析时，一般不作碳、氢、氧的鉴定。

高聚物元素定性方法与一般的有机元素定性方法相同，通常是先将试样分解，使这些元素变成相应的无机离子后，再分别加以鉴定。有条件时也可不分解试样，用 X 荧光分析等物理方法测量。

分解试样常用的方法有钠熔法、过氧化钠镍弹法、氧瓶燃烧法等。这些方法的要点列于表 3.4-3，常用检出方法列于表 3.4-4。

表 3.4-3 有机试样分解方法

方 法	要 点	可检出元素
钠熔法	取试样 50 mg 放在一软玻璃制试管中，加金属钠 50 ~ 100 mg，加热熔融，冷却后加几滴乙醇以除去残余的钠，加热除去乙醇，而后强火加热，趁热将试管浸入盛有少量蒸馏水的小烧杯中	N、S、卤素
氧瓶燃烧法	取试样约 50 mg，用氧瓶法分解，用 H_2O 或 $H_2O+H_2O_2$ 或 NaOH 溶液吸收	N、S、卤素、P、B
碳酸钠熔融法	取试样约 50 mg 置于镍或铂坩埚中，加 Na_2CO_3 100 mg 及 Na_2O_2 10 mg，加热熔融	Si、P、卤素
过氧化钠镍弹法	在弹中先加少许 K_2CO_3 再加试样，加过氧化钠近满，加盖，夹紧，用小火加热 2 min，冷却后用少量水浸出	卤素、P、Si

表 3.4-4 元素的定性检测

被检元素	方 法	简 要 步 骤	现 象
N	普鲁士蓝法	取钠熔后滤液 0.5 mL，加新配饱和硫酸亚铁溶液 2 滴，煮沸 1 min，如有硫，滤去 FeS，冷却后加硫酸铁溶液 1 滴，并用稀酸酸化。取氧瓶分解后溶液 0.5 mL，调节 pH 到 13，再按类似上述步骤进行	绿转蓝色溶液或沉淀
S	硫化铅法	取钠熔后滤液 1 mL，用乙酸酸化，加乙酸铅数滴	黑色沉淀
	氯化钡法	取氧瓶分解后溶液 0.5 mL，用 2 滴稀盐酸酸化，加 100 g/L $BaCl_2$ 溶液数滴	白色浑浊
S、N	氯化铁法	取钠熔法或氧瓶法分解后溶液 0.5 mL，用稀盐酸酸化，加 10 g/L 三氯化铁溶液 1 滴	红色
Cl、Br	硝酸银法	取钠熔法或氧瓶法分解后溶液 0.5 mL，用稀硝酸酸化，煮沸，冷却后加 100 g/L 硝酸银溶液 1 滴	白色沉淀（Cl） 淡黄色沉淀（Br）
F	锆-茜素法	取钠熔法或氧瓶法分解后溶液 0.5 mL，用几滴盐酸酸化，加数滴锆茜素溶液［10 g/L 茜素乙醇溶液 10 mL 和 20 g/L 硝酸锆 10 mL 在盐酸（5+95）中的溶液，混匀，稀释至 30 mL］	红紫色转成黄色；SO_4^{2-}、PO_4^{3-} 有干扰
	氯化钙法	取试液 1 mL，用乙酸酸化，加热至沸，冷却后加饱和氯化钙溶液数滴	生成胶状沉淀
P	磷钼酸铵法	取钠熔法分解后滤液 1 mL，用硝酸酸化，加钼酸铵溶液数滴，加热至沸	黄色沉淀
	磷钼蓝法	取氧瓶分解后溶液 2 mL，加水 40 mL、钼酸铵溶液［10 g 钼酸铵溶于 100 mL水，再加入于 300 mL H_2SO_4（1+1）中］4 mL，加抗坏血酸 0.1 g，煮沸 1 min	蓝色溶液
Si	硅钼蓝法	试样在镍或铂坩埚中，用碳酸钠熔酸后，用水数滴溶解，稀硝酸中和，加钼酸铵溶液 1 滴，冷却后加联苯胺溶液 1 滴、饱和乙酸钠溶液 1 滴	蓝色，PO_4^{3-} 有干扰
N、S、P、Cl、Br、F	离子色谱法	氧瓶法分解，10 mL H_2O + 数滴 H_2O_2（$w=30\%$）吸收，稀释后，取 50 ~ 100 μL 作离子色谱分离，电导检出	
O	硫氰酸铁法	取高聚物饱和氯仿溶液数滴，用一涂有硫氰酸铁络合物的细玻璃棒搅拌（混合硫氰酸钾和三氯化铁水溶液，用乙醚萃取，将玻璃棒浸入乙醚萃取物，直至干）	呈酒红色，硫、氮干扰

（2）高分子元素定量分析

高分子组成元素定量分析可为进一步识别高聚物提供信息，而且在已知含有何种高聚物的一些场合，可用于高聚物含量的测定和共聚或共混高聚物中组分比的决定。

高分子元素的定量测定方法与一般的有机元素定量分析方法相同。

表 3.4-5 为碳、氢、氮的测定，表 3.4-6 为用氧瓶燃烧法测定有机物中卤素、硫，表 3.4-7 为磷、硅、硼的测定方法。

表 3.4-5 碳、氢、氮同时测定

型 号	原 理	样品量/mg	时间/min	误差/%
Perkin-Elmer 240 2 400	燃烧管分解，铜还原，生成 CO_2、H_2O、N_2，选择性吸收分离，热导检测	0.2 ~ 200	5	C，0.3 H，0.1 N，0.2



续表 3.4-5

型　号	原　　理	样品量/mg	时间/min	误差/%
Carlo-Erba　1106 1108 NA1500	燃烧管分解，铜还原，生成 CO_2、H_2O、N_2，色谱分离，热导检测	1 100	<10 <10	0.2 0.2
Heraeus CHN-O（Rapid）	燃烧管分解，铜还原，生成 CO_2、H_2O、N_2，吸附分离，热导检测	0.2～200	9～14	0.2

表 3.4-6　用氧瓶燃烧法测定有机物中卤素、硫

元素	吸　收　液	分解产物的测定提要
Cl、Br	1 mL 0.5 mol/L KOH + 15 mL H_2O_2（$w = 6\%$）	用稀硝酸调节 pH 至 3.5，用硝酸汞滴定，二苯基卡巴腙作指示剂，测总量
	5 mL 0.2 mol/L NaOH + 10 滴 30 g/L 硫酸肼或用 4 mL 20 g/L 硫酸肼	在稀硝酸-醋酸水溶液中，用硝酸银作电位滴定
F	5～10 mL H_2O	在 pH3.30 或 3.35，用硝酸钍滴定，用茜素或甲基麝香草酚蓝作指示剂 定量加入硝酸铈（Ⅲ）、过量的铈（Ⅲ），用 EDTA 滴定，二甲酚橙作指示剂 用硝酸镧或硝酸钍作电位滴定，氟离子电极作指示电极
S	1 mL H_2O_2（$w = 5\%$）+4 mL H_2O	加异丙醇 20 mL，以吐啉作指示剂，用 Ba（ClO_4）$_2$ 滴定，F、P 有干扰
	4 mL H_2O + 3 滴 H_2O_2（$w = 30\%$）	加丙酮 3 mL，用 Ba（ClO_4）$_2$ 滴定，DimethylsulfonazoⅢ作指示剂
Cl、Br、F、S、P	10 mL H_2O + 数滴 H_2O_2（$w = 30\%$）	稀释至 100 mL，取 50～100 μL 作离子色谱分离，电导检测

表 3.4-7　磷、硅、硼的测定方法

元素	分　解　方　法	分解产物的测定提要
P	氧瓶法，用过硫酸铵作助燃剂	用 10 mL H_2O + 2 mL H_2SO_4 作吸收液，加钒酸铵和钼酸铵与生成的 PO_4^{3-} 成络合物，在 410 nm 波长处作分光光度测定
	H_2SO_4 + HNO_3 消化 $HClO_4$ + H_2SO_4 + HNO_3 消化 Na_2O_2 镍弹法	磷钒钼酸光度法测定，稀释后调至 pH5.0，加 La（NO_3）$_3$ 后用标准碱滴定 磷钼蓝比色测定，硅有干扰
Si	灰化法	试样在铂坩埚中用 5 滴浓硫酸加热分解，氧化，生成的 SiO_2 称重测定，加 HF 和 H_2SO_4 失重校正
	Na_2O_2 镍弹法	分解后用水浸出，硅钼蓝比色测定，磷有干扰
B	石英氧瓶法	用水吸收后，在甘露醇存在下，用标准碱滴定，以溴甲酚红紫为指示剂
	Na_2O_2 镍弹法	用水浸出，酸中和后，加甘露醇，用标准碱作电位滴定

2　常用的组分分离和纯化方法

高分子材料是一种多组分的混合物。除构成材料主体的聚合物外，一般它还含有多种有机助剂，也还可能存在无机填料及色料。日常生活中，极少有仅以单一聚合物而不添加任何其他有机或无机成分作为制品的例子。因此，高分子材料的分析，即要确定高分子材料中聚合物和鉴定其他添加组分，必须首先将材料中各组分逐一分离开并进行纯化，然后再选用合适的分析方法和手段进行鉴定。对于未经认真分离、纯化的多组分高分子材料，即使使用任何巧妙的分析方法和精密的分析仪器，也难以获得确切可靠的结果，无法使分析者下肯定结论，甚至有可能会作出错误的判断。所以，组分的分离工作是高分子材料分析中首先要进行的一项必不可少的操作步骤。对于一个需要系统分析其组分的样品来说，在进行过初步试验（燃烧试验、溶解度试验）后，还需要经过多次摸索和试验才能找到较合适的分离和纯化方法。组分的分离过程本身就是摸索、试验的过程，并无固定的方法和操作步骤可循，所以其工作量难以预计，一般会占据高分子材料分析整个工作中的三分之二工作量。应当指出，高分子材料分析中组分的分离与分析鉴定两者往往难以截然分开。这是因为组分在分离纯化过程中，每一步骤都必须有分析鉴定来监测和判断。将许多有效的分离技术与测定方法结合为一整体可达到这一目的。

分离和纯化主要是根据高分子材料中各个组分在某一物理性质上的差异来实现的。一般都采用物理方法等较温和的手段，以防止聚合物及其他组分的化学结构发生变化或被破坏。

2.1　常用的分离方法

1）蒸馏　利用沸点和挥发性不同的特性，可以将高分



子材料中的液体（如单体、溶剂和低沸点的增塑剂等）和沸点不超过300℃的物质分离出来。为了避免样品中的组分在高温度下会相互作用或发生化学结构上的变化，一般都采用减压蒸馏（旋转式薄膜蒸馏）或高真空蒸馏。馏出物中如含有多个组分，还需考虑采用精密分馏来分开。在涂料的分析中，蒸馏将是溶剂从体系中分离的快捷、有效的方法。

2）过滤　利用滤纸或其他过滤材料的微细孔隙，可以分离出溶液（或液体）中颗粒较大的固体分散物，如一部分无机填料和无机颜料等。过滤可采用一般的重力过滤，也可采用抽滤（或称吸滤）。

3）离心　利用外加的离心力使分散在溶液（或溶体）中的颗粒较小的固体（如大部分无机填料和无机颜料等）分离出来。对于极微细的固体，需要用10 000 r/min以上的高速离心机来进行分离。

4）凝聚　聚合物乳液可以通过加入一种电解质（如NaCl、KCl等）破坏体系平衡，使聚合物凝聚析出。为了避免聚合物凝聚过快而生成块状体，通常是将乳液滴入饱和的电解质水溶液中。

5）溶剂萃取　利用高分子材料中各个组分在某些有机溶剂中的溶解度不同而将它们彼此分离，这是高分子材料分析中最常采用的方法，在1.3中，叙述了用溶解性试验以检测一些常用的聚合物和合成纤维的方法。由表3.4-2可知，绝大多数聚合物都不溶于乙醚、甲醇、己烷和石油醚，而对于高分子材料中的有机添加剂（助剂）来说，它们都能很好地溶解于这几种溶剂之中。因此溶剂萃取是有机添加剂从聚合物包裹中分离出来的最有效方法。溶剂萃取时，通常先将高分子材料碾碎或剪切成细丝细条状以增大表面积，然后放在索氏萃取器内用乙醚、甲醇和己烷等作溶剂进行萃取。对于坚硬、韧性强和橡皮状的样品，宜先用液氮冷却到低温（-196℃），使之变脆后将其粉碎。萃取过程中，有一小部分有机添加剂因溶剂不能渗入样品颗粒的内部而不能完全萃取出来，故此方法对于定性分析萃取物中的有机添加剂是较为满意的，但不太适用于鉴定聚合物，因为聚合物中未被萃取掉的有机助剂会干扰鉴定结果。

为了从高分子材料中分离出不含有机添加剂的聚合物，可采用“溶解-沉淀”的方法：先将样品溶解于对所有组分都能溶解的一种溶剂中，然后将溶液浓缩成稠液，并缓缓倾入到大量的乙醚或己烷中。这时，聚合物会以絮状沉淀出来，而有机助剂仍在混合溶剂中。将这种疏松结构的絮状物用乙醚或己烷洗涤多次，必要时还可再进行一次溶解、沉淀，便能得到纯的聚合物。当然，分子量很小的聚合物在溶剂中可能会溶解而不沉淀析出，它会与助剂混在一起，因此这种处理方法不太适用于高分子材料中的聚合物定量分析，也不宜用作对有机添加剂的定性分析。

高分子材料的溶剂萃取分离，在选择溶剂时除考虑溶剂对样品各组分的溶解性外还要考虑到溶剂的沸点和密度。作为一个经验规则，一般都选用低密度、低沸点溶剂作萃取剂。溶剂沸点低虽然会使萃取过程延长，但它能避免样品中含有某些组分因受热而变化；而低密度溶剂可以保证样品始终被溶剂所“浸泡”而不致浮于液面。

6）色谱法　当高分子材料中各个组分在有机溶剂中的溶解度差别不大时，就需要考虑用各种色谱法。色谱法是根据各种化合物在一固体物质或涂在固体基质上的液体（通称固定相）上的吸附能力、分配平衡、离子交换和排阻效应上的强弱或大小不同，将组分分离开来。从技术上固定相可以装在一管柱内或平铺在敞开的床（平板）上。在进行分离时，混合物可由气体或液体（通称流动相）驱动使它们流过固体相来实现分离。按照分离时所采用的流动相、固体相、技术和分离机理以及样品展开方法的不同，可以将色谱法分成表3.4-8所列的几类。

表3.4-8　色谱法的分类

流动相	固定相	机理	技术	样品的展开
气体	液体（GLC）	吸着作用	管柱	洗提
气体	固体（GSC）	吸附作用	敞开床	前沿展开
液体	液体（LLC）	分配作用		排代
液体	固体（LSC）	排阻作用		
超临界流体	液体（SFLC）	离子交换作用		
超临界流体	固体（SFSC）			

高分子材料剖析中常用的色谱法有以下几种：

① 气相色谱（GLC）用于分离高分子材料中低分子量或高挥发性的化合物（如溶剂，单体或聚合物的降解物）。这种色谱的分离效率居所有色谱之首，选用合适的固定相和操作条件（如采用毛细管柱），能将沸点差别很小，结构相近的数十种化合物分离开来。只是这个方法的分离量太少，因而一般往往作为鉴定的手段。通过一些已知的可能化合物的对照实验，利用保留体积的比较，可以确定是什么化合物。有些化合物即便它们的挥发性不高不能直接用气相色谱分离，但通过化学反应（衍生化反应），如酯化反应、乙酰化反应和硅烷化反应等，将它们转化为挥发性强的化合物，也能有效地加以分离。气相色谱与质谱的联用（GC-MS）及气相色谱与傅里叶红外光谱联用（GC-FTIR）使分离技术和鉴定手段融为一体，成为高分子材料分析中分析鉴定那些可汽化组分的最有效的工具。

② 吸附柱色谱（LSC）用于分离聚合物的混合物或聚合物和添加剂的混合物。选择合适的固定相（Al_2O_3 或 SiO_2）和流动相（单一洗提液、多组分混合洗提液和变换多种洗提液）能将各个组分逐一分离开。它特别适用于热稳定性差、挥发性低、分子量大的聚合物以及离子型化合物的分离。

③ 薄层分配色谱（TLC）主要用于分离和鉴定高分子材料中各种类型的有机添加剂。这种色谱法虽然在分离效果上不如GLC，但它能用于分离挥发性很低的液体和固体。近年来，薄层色谱技术已发展成为一种重要的分析手段。由于它需要的设备、条件简单，价格低廉，检出灵敏，分离效果好和操作方便等特点，故容易建立和推广，在分离、鉴定聚合物的降解产物方面被广泛采用。它同GLC一样，分离量很小，所以主要通过与已知物的 R_f 值的对照来对一些化合物进行鉴定。

④ 凝胶色谱（包括凝胶过滤色谱GFC和凝胶透过色谱GPC）又称体积排阻色谱。利用一些交联的高分子小球在水或有机溶剂体系中溶胀后形成一定孔径或孔隙度的孔穴或通道，使分子尺寸不同的分子得以分离。当一些化合物在洗提液的驱动下流过多孔小球时，尺寸小的分子会进入凝胶的一些孔穴或通道中，而尺寸大的分子则被排阻在外，自小球的外面直接流出。因此尺寸大的分子所流经的路程要短于尺寸小的分子，所以会首先被分离出来。这种情况正好与一般色谱（GLC、LSC或TLC）中样品组分分离的次序相反。凝胶色谱法已常被用于分离聚合物的混合物以及聚合物分子量范围的测定。凡采用适合于分离水溶性物质的凝胶（如葡聚糖凝胶Sephadex等）称为凝胶过滤色谱，适合于分离有机溶剂可溶物质的称为凝胶透过色谱。

⑤ 离子交换色谱　适合于分离含酸基（如COOH和SO_3H）和碱基（如NH_2等）的化合物。分离离子型表面活性剂时常采用这一方法。

通过上面的一些介绍可以看出，要将高分子材料中的各

个组分进行有效的分离，必须根据具体的剖析对象来选用一种或多种分离方法或技术。对于组分很简单的高分子材料，或许只需用一种适当的溶剂萃取即可达到分离的目的。但是对于组分复杂的，特别是其中助剂组分的含量很少，而且还需要逐一加以鉴定的，那就只能凭实践经验，靠耐心的摸索和反复的试验。对于后一类的剖析工作，选择合适的分离方法和技术固然不容易，而确定分离效果（各组分是否都已被分离开？分离物是否已属纯净？）的好坏更是困难，因为不太可能在分离过程中随时取样和用一些方法来加以分析。上面介绍的各种色谱法，除非将它们扩大为制备型的，可以收集到一定量的分离物，不然都需要用一些已知物来作对照实验。所以在这种情况下，分离和鉴定实际上是结合在一起了。在经常从事剖析工作的实验室里贮备一些已知的各类聚合物和助剂是很必要的。

2.2　高分子材料组分分离操作举例

本节将列举具有一定代表性和参考价值的高分子材料组分分离的操作实例（图 3.4-2）以说明上述各种情况。

高分子材料(液体)
离心或过滤
液体部分
固体部分
凝聚
液体部分
固体部分
减压蒸馏
液体部分
固体部分
溶剂：乙醚，甲醇，己烷
萃　取
可溶部分
不可溶部分
有机添加剂
有机加工助剂
溶剂：丙酮，甲苯，四氢呋喃，二甲基甲酰胺，甲酸，苯酚
萃　取
不可溶部分
可溶部分
溶剂：低沸点有机助剂
无机添加物
热固性聚合物
特殊聚合物
热塑性聚合物
(在600°C下加热处理)
化学降解
无机添加物
聚合物降解产物
(原始组成物或衍生物)
色　谱

图 3.4-2　高分子材料组分分离操作流程示意图



3　红外光谱鉴定

在高分子材料的剖析工作中，红外光谱法是鉴定各种聚合物和助剂最有效的方法，尤其近年来，红外光谱仪不断革新，已生产出 Fourier 变换红外光谱仪（FTIR），以及发展了一些如衰减全反射装置（ATR）、红外显微镜和 FTIR－GC 联用装置，使红外光谱法在剖析工作中更显示出了它的威力。

红外光谱法的最主要优点：①不破坏被分析样品；②可以分析具有各种物理状态（气、液和固体）和各种外观形态（弹性的、纤维状的、薄膜、涂层状的和粉末状的）的有机和无机化合物；③红外光谱的基础（分子振动光谱学）已较成熟，因而对化合物的红外光谱的解释比较容易掌握；④国际上已出版了大量的各类化合物的标准红外光谱图，使谱图的解析工作变为谱图的查对工作。随着电子计算机的应用和谱图数据库的开始建立和健全，鉴定工作将更省力，结论将更可靠。

各种化学结构不同的化合物都有它们特征的红外吸收光谱图，犹如人的指纹一样，没有两个是完全相同的。同时，红外光谱图中的各条吸收带（谱带）都代表化合物中某一原子团或基团的某种振动形式。它们的振动频率（相应于谱图上出现的吸收谱带的波数）和原子团或基团中的原子的质量大小和化学键的强度大小直接有关。当然它们还间接地受邻近结构和化学环境的不同而有所变动。属于伸缩振动的吸收带的强弱则与原子团或基团的极性大小成正比，因而羰基、磺酸基、硝基和醚键等的有关谱带均很强。反之，烷基、碳—碳键等的谱带就很弱。吸收谱带的形状也能得到有关原子团和基团的一些情报。例如，无机物的光谱图上吸收谱带很少，而且很宽，因此，仔细地分析一未知物的红外光谱图中的各个吸收谱带的频率位置、强度和形状，并应用若干光谱与分子结构间关系的规律（基团特征频率），就能推测出该化合物中存在哪些基团和结构单元，从而能估计出其基本化学结构。如再与一些已知化合物的红外标准谱图相比较，就能快速和正确地加以鉴别。根据分子振动理论，一个化合物的吸收谱带的数目与其所含的分子数成正比。聚合物的原子数多达数十万到数百万。按理说，它们的光谱中的吸收谱带将多得无法计算和无法辨认。但很幸运的是，它们的谱图却很简单，大致与单体的很相似。例如聚乙烯的谱图与普通石蜡的相似，聚对苯二甲酸乙二醇酯的谱图与对苯二甲酸二乙酯的几乎相同，只是聚合物的谱带都比较宽。

国际上业已出版了一些标准聚合物和助剂的红外光谱汇编，其中都收集了大量的谱图，是鉴定工作中必须参考的资料。只要将未知物的红外谱图与这些专集中的谱图进行查对，凡找到谱图完全相同的就可以完全肯定未知物是什么聚合物或化合物。但是这种将谱图逐一查对的办法是非常费时和乏味的，因此需要研究一种简易的谱图检索方法。

聚合物中有很大一部分是含有酯基和苯环的，因此在得到一未知聚合物的红外光谱图后，首先观察是否存在 1 740～1 720 cm^{-1}（属于酯基中 C＝O 的伸缩振动频率）和 1 600，1 587，1 493 cm^{-1}（属于苯环的骨架振动频率）这四条谱带，这样就将属何种聚合物的可能范围大大地缩小了。同样地，利用这种肯定（以“＋”表示“有”）和否定（以“－”表示“无”）的方法，再选用一些表征其他基团或结构的吸收频率（吸收谱带），就可最终实现鉴定聚合物的目的。图 3.4-3～图 3.4-4 中所选用的各个吸收频率是有一定依据的。但是在使用图 3.4-3～图 3.4-4 鉴定时，务必要注意以下几点：

1）由于各类甚至各台红外光谱仪的质量和水平有很大的差别，它们记录谱图的方式也有所不同，因此仪器的波数精度是不一样的，有 ±5 cm^{-1}的允许误差。

2）在观察一未知物的红外光谱图中的某一谱带［以 1 740～1 720 cm^{-1}（vs）为例］的波数位置的同时，还需要注意该谱带的强弱。这在图 3.4-3～图 3.4-4 中各波数值的后面都标明有极强（vvs）、很强（vs）、强（s）、中等（m）和弱（w）等字样。因此，当 1 740～1 720 cm^{-1}的谱带属中等强度或弱的谱带时，就不能看作是“＋”的。

3）图 3.4-3～图 3.4-4 所列出的各种聚合物、橡胶或弹性体和纤维是从大量的红外标准光谱图中选择出来的一部分常见的和重要的品种，因此是不完全的。如果一张未知聚合物的红外光谱未能从这些图中查找或鉴定出来，这意味着未知聚合物有可能是一种较罕见的或新开发的新型聚合物。

4）即使一未知聚合物的红外光谱图已从图 3.4-3～图 3.4-4 上查找出来，也还需要将它与有关谱图集中的标准谱图进行认真核对。只有当未知物的红外光谱与标准光谱完全一致时，才能下肯定的结论。

总之，必须认识到上面所介绍的只是鉴定工作中检索谱图的一条捷径。它有一定的局限性和不足之处，因此不能无条件地利用来作肯定的鉴定结果。

红外光谱法固然是鉴定聚合物的一种最可靠的方法，但是碰到下面的几种情况，红外光谱的优点就发挥不出来：

1）有些聚合物的同系物（如各种聚氨酯和各种聚酰胺），由于它们各自的基本结构单元基本相同，因此光谱图上的差别就极微。有时，这些微小差别还随聚合物的结晶状态而改变。

2）有些共聚物中的一种单体组分含量很少，在红外光谱图中不一定能明显反映出来。因此，有时会误认为是单一组分的聚合物。

3）两种或多种聚合物的共混物的红外光谱与相同单体组分共聚的共聚物的红外光谱几乎没有什么差别。

4）热固性树脂或三向交联聚合物中的有些组分，由于已在聚合或缩合过程中参加到结构中去而无法再分离出来。可是在红外光谱中也往往辨识不出来。

5）尚缺红外标准谱图的新型聚合物就很难从它们的光谱图上确切地确证其结构。

- 样品
  - 1740–1720cm^{-1}(vvs)
    - \+ 1600,1587,1493cm^{-1}(m)
      - \+ 834cm^{-1}(m)
        - \+ 1105,1150cm^{-1}
          - \+ 聚砜(以双酚A为共组分)
          - − 双酚A类环氧树脂
        - − 1333–1212cm^{-1}(s)
          - \+ ~1538cm^{-1}(s)
            - \+ 聚氨酯类
            - − 醇酸树脂，聚碳酸酯类
          - − 纤维素酯类(含苯环者)
      - − 1449–1429cm^{-1}(m)
        - \+ ~690cm^{-1}(m)
          - \+ 氯乙烯和乙酸乙烯酯或丙烯酸酯类的共聚物
          - − 2240cm^{-1}(s)
            - \+ 丙烯腈和甲基丙烯酸甲酯共聚物
            - − 聚乙烯醇缩醛类
        - − 1053cm^{-1}(s)
          - \+ 纤维素酯类
          - − ~3333cm^{-1}(m)
            - \+ ~1538cm^{-1}(s)
              - \+ 聚氨酯类
              - − 聚酯类
            - − 730,719cm^{-1}(m)
              - \+ 1030cm^{-1}(s)
                - \+ 乙烯和丙烯酸酯类共聚物
                - − 乙烯和乙酸乙烯酯共聚物
              - − 1150,1190;1245,1270cm^{-1}(s)
                - \+ 聚甲基丙烯酸甲酯
                - − 聚丙烯酸酯类
    - − 1600,1587,1493cm^{-1}(m)
      - \+ ~3333cm^{-1}(s)
        - \+ 823,746cm^{-1}(m)
          - \+ 酚醛树脂
          - − 环氧树脂类
        - − 1111–1000cm^{-1}(宽)(vvs)
          - \+ 有机硅(含苯环者)
          - − 753,699cm^{-1}(s)
            - \+ 915,970,998cm^{-1}(s)
              - \+ 2240cm^{-1}(s)
                - \+ 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物
                - − 丁二烯和苯乙烯共聚物
              - − 1780,1860cm^{-1}(s)
                - \+ 苯乙烯和顺丁烯二酸酐共聚物
                - − 聚苯乙烯，聚α-甲基苯乙烯
            - − 1190cm^{-1}(s)
              - \+ 聚氧亚甲基苯
              - − 聚乙烯氮芴
      - − ~3333cm^{-1}(s)
        - \+ 1667–1639cm^{-1}(vs)
          - \+ 1538cm^{-1}(s)
            - \+ 聚酰胺类
            - − 1111cm^{-1}(s)
              - \+ 聚四氢呋喃
              - − 3333,3200cm^{-1}(w)
                - \+ 聚丙烯酰胺
                - − 1680cm^{-1}(m)
                  - \+ 聚吡咯烷酮
                  - − 硝化纤维素
          - − 848cm^{-1}(m)
            - \+ 814cm^{-1}(m)
              - \+ 三聚氰胺类
              - − 聚乙二醇
            - − 纤维素醚类
        - − 1449–1429cm^{-1}(s)
          - \+ 2230cm^{-1}(vs)
            - \+ 650cm^{-1}(m)
              - \+ 偏氯乙烯和丙烯腈共聚物
              - − 聚丙烯腈
            - − ~1650cm^{-1}(s)
              - \+ 双烯类橡胶
              - − 541,820,1518cm^{-1}(m)
                - \+ 聚对二甲苯
                - − 971,998,1160cm^{-1}(s)
                  - \+ 聚丙烯
                  - − 690cm^{-1}(m)
                    - \+ 1150cm^{-1}(m)
                      - \+ 聚双-(2氯代甲基)氧代三亚甲基
                      - − 聚氯乙烯
                    - − 聚硫类，聚偏氯乙烯，氯化聚乙烯
          - − 1111cm^{-1}(宽)(vvs)
            - \+ 1266cm^{-1}(vs)
              - \+ 聚甲基硅氧烷
              - − 聚乙烯基醚类，聚甲醛
            - − 2857cm^{-1}(vvs)
              - \+ 730,719cm^{-1}(s)
                - \+ 聚乙烯
                - − 聚异丁烯
              - − 971cm^{-1}(s)
                - \+ 聚三氟氯乙烯
                - − ~500cm^{-1}(m)
                  - \+ 2980,3020cm^{-1}(w)
                    - \+ 聚偏氟乙烯
                    - − 990cm^{-1}(m)
                      - \+ 四氟乙烯和全氟丙烯共聚物
                      - − 聚四氟乙烯
                  - − 聚氟乙烯

图 3.4-3 聚合物的谱图分类鉴定

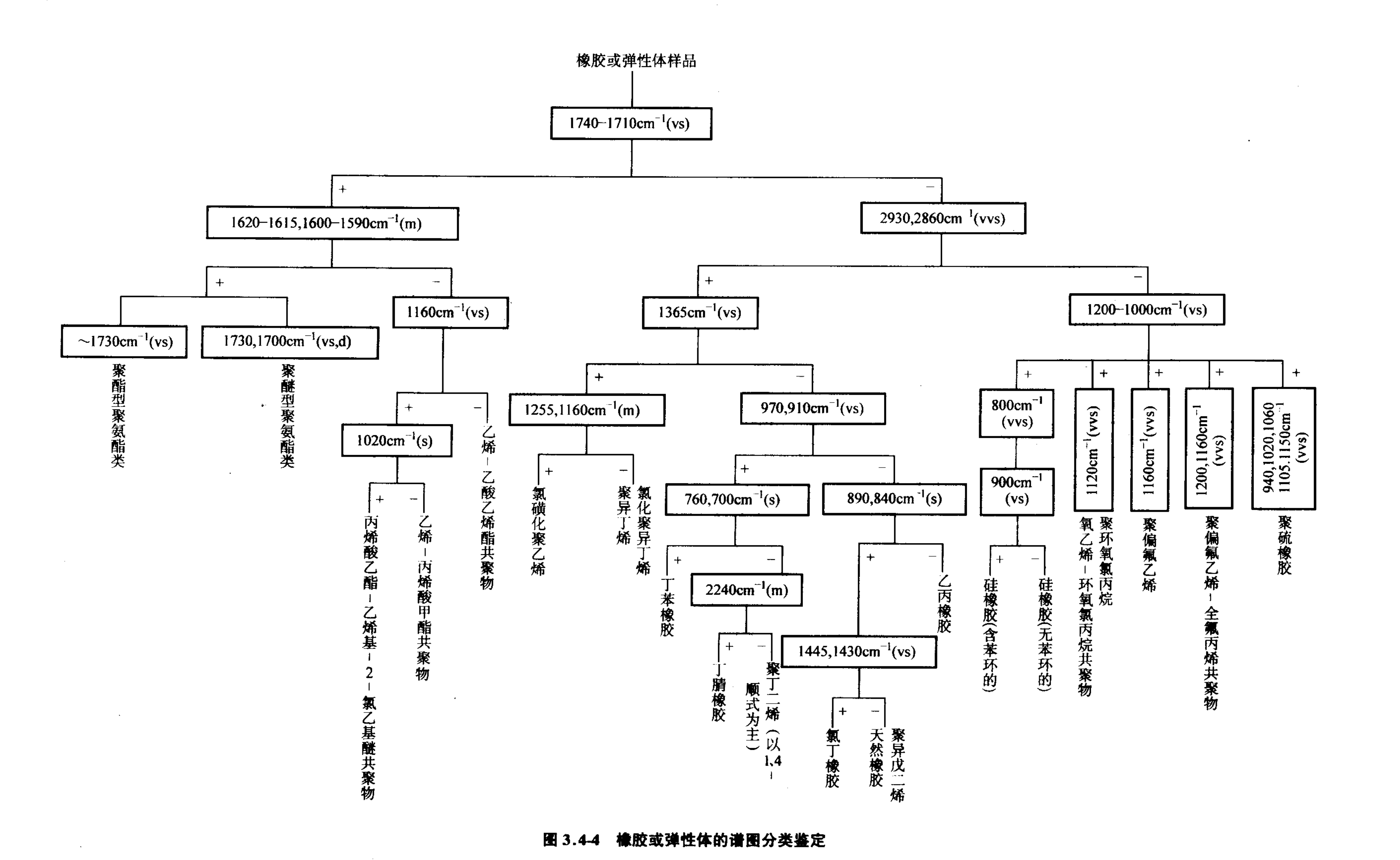


图 3.4-4　橡胶或弹性体的谱图分类鉴定



4 无机填料鉴定

无机物一般都不溶于有机溶剂，因此选择合适的溶剂将高分子材料中的聚合物溶解后，使用高速离心的方法将无机物分离出来。无机物的酸根或负离子都有特征的红外吸收谱带，一些无机物的红外光谱也已汇编在专集中，因此只要用标准谱图进行核对，就能很容易确定其类别。如再用发射光谱或原子吸收光谱分析出它的正离子，就可以得出正确的判断。热固性高分子材料中的无机物不能直接从材料中分离出来加以分析，因此需要借助一些试剂将聚合物的三向结构局部加以破坏，使它能溶于有机溶剂中，然后才可将无机物分离出来。例如酚醛可溶于煮沸的 α-萘酚。一般双烯类橡胶可溶于热的氯代苯和硝基苯，有机硅橡胶能溶于四甲基氢氧化铵。不饱和树脂、环氧树脂和醇酸树脂可以通过碱水解来促使它们溶于一些有机溶剂。有些无机填料如石棉、云母、玻璃粉、二氧化硅、Fe_2O_3、CaO 等在高温下不会被破坏。因此可以将交联物在烈火下灼烧除去有机物和聚合物，然后再用光谱法或 X 射线粉末照相法来鉴定。

5 结语

高分子材料的剖析有难易之别。容易的可能只需测绘几张红外光谱图，就能基本确定各个组分。难的则需要在组分的分离和鉴定上花费几周甚至几个月的时间。如果只要求分析一个高分子材料的大致组分和类别，工作量就比较小。但人们一般都希望剖析越全面，结果越完整越好。可是随着剖析的深度和广度的要求越高，剖析工作量就会成倍地增大。

即使样品的剖析是成功的，结果是可靠的，但将剖析所获得的信息用于研制和生产有关的材料时，往往会出现效果不好的情况。这是一种正常的情况，主要是由于下面一些原因造成的：

1）材料中的某个关键组分由于某种原因（如在材料的加工过程中起了变化或在贮放过程中已消失或所用的鉴定方法灵敏度不够高等原因）而未能检测出来。

2）高分子材料的很多性能不仅由其组分所决定，而在很大程度上还受加工工艺和加工条件的影响。

3）高分子材料的很多性能是由其中聚合物的链结构（如很多烯类聚合物的立构规整度、支化度、分子量和分子量分布；烯类共聚物中链段序列分布；缩聚物的端基和分子量分布等）和聚集态结构（如结晶性聚合物的结晶状态，结晶度和取向情况等）以及聚合物中加入助剂后的区域结构等所决定。因此，为了提高剖析工作的水平，要求把聚合物的鉴定扩展到各种结构的测定。这种工作称为结构的表征。但这已不属于分析的范围了。

各种新的聚合物品种和助剂不断问世，因此，对从事高分子材料剖析的工作者来说，必须经常注意高分子化学的发展情况，及时地掌握新型聚合物的特征，以便有效地改进旧的方法，创立新的方法，以适应工作的需要。

编写：唐振新（上海材料研究所）



参考文献

1 机械工业部科技与质量监督司，中国机械工程学会理化检验分会编．机械工程材料测试手册（化学卷）．沈阳：辽宁科学技术出版社，1996

2 那宝魁等．钢铁材料质量检验实用手册．北京：中国标准出版社，1999

3 中国机械工业联合会编．压力容器理化检验人员培训教材：化学分析．北京：机械工业出版社，2001

4 徐盘明，赵祥大．实用金属材料分析方法．合肥：中国科学技术大学出版社，1990

5 潘教麦，李在均，张其颖，方国臻编著．新显色剂及其在光度分析中的应用．北京：化学工业出版社，2003

6 吴诚，田英炎主编．高速分析及其应用．北京：冶金工业出版社，2000

7 机械工业部上海材料研究所编著．金属材料化学分析方法（第二分册）有色金属及合金的分析方法．北京：机械工业出版社，1982

8 马冲先，吴诚．控制阴极电位电解重量法测定锡青铜中铜．理化检验（化学分册），1992，28（3）：155～156

9 马冲先，吴诚．DBS－偶氮氯膦直接光度法测定某些有色金属和合金中的痕量铋．分析化学，1989，17（6）：530～532

10 戴亚明，陶美娟，马冲先．电感耦合等离子体发射光谱法测定镁合金中铝锌锰硅铁铜镍铍锆．理化检验－化学分册，2004，40（3）：155～158

11 方昆凡主编．工程材料手册：黑色金属材料卷．北京：北京出版社，2002

12 方昆凡主编．工程材料手册：有色金属材料卷．北京：北京出版社，2002

13 黄德彬主编．有色金属材料手册．北京：化学工业出版社，2005

14 陈启元编．有色金属基础理论研究：新方法与新进展．北京：北京科学出版社，2005

15 鄢国强编．工厂实用化学分析手册．北京：机械工业出版社，1995

16 中国标准出版社第二编辑部编．有色金属工业标准汇编，重金属及其合金化学分析方法．北京：中国标准出版社，2001

17 柯瑞华等编译．最新国外钢铁及合金化学分析标准方法．北京：中国物质出版社，1992

18 中国科学技术情报研究所编．黑色金属－原子吸收光度法．北京：科学文献出版社，1978

19 张宽亮编．理化分析指南：金属材料部分钢铁化学分析分册．北京：国防工业出版社，1985

20 张宽亮，张艳编．理化分析指南：金属材料部分有色金属合金化学分析分册．北京：兵器工业出版社，1993

21 上海进出口商品检验局编．进出口商品检验方法，矿产品、铁类金属、有色金属及其合金（第5分册）．上海：上海科学普及出版社，1991

22 邓勃，何华 编．原子吸收光谱分析．北京：化学工业出版社，2004

23 Haswell，S. I.，（Step－henJohn）．Atomic absorption spectrometry：theory，design，and applications．Amsterdam：1991

24 富勒．电热原子吸收光谱分析．李述信译．北京：冶金工业出版，1999

25 Perkin Elmer公司．PE公司石墨炉20年．上海：上海交大出版社，1991

26 辛仁轩编．等离子体发射光谱分析．北京：化学工业版社，2005

27 Wohlers C C．ICP－AES Wavelength Table，ICP information Newsletter，1985，10：601

28 不破敬一郎著．ICP发射光谱分析．王小如，李玉珍译．北京：化学工业出版社，1987

29 江祖成编．现代原子发射光谱分析（包括火花直读光谱）．北京：科学出版社，1999

30 刘克珍．原子光谱学进展的综述．光谱学与光谱分析，2005，25（1）：95～103

31 戴亚明，张宏鹤，鄢国强．现代原子吸收光谱仪器重要部件进展及方法优势互补的评述．冶金分析，2004，24（增刊）：161～169

32 戴亚明，史再新等．SRIM－HG－Ⅲ型单片机控制汞/氢化物循环发生式装置，现代科学仪器，1996，4：26～28

33 戴亚明．以固体检测器为代表的全谱直读溶液发射光谱仪．现代科学仪器，1998，6：52

34 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会编．重金属分析、贵金属分析．北京：冶金工业出版社，1996

35 北京矿冶研究总院分析室编．矿石及有色金属分析手册．北京：冶金工业出版社，1990

36 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会．稀土分析［M］．北京：冶金工业出版社，1995

37 稀土编写组．稀土（上、下）［M］．北京：冶金工业出版社，1978

38 江祖成，蔡汝秀，张华山．稀土元素分析化学（第二版）［M］．北京：科学出版社，2000．

39 中山大学金属系．稀土物理学常数［M］．北京：冶金工业出版社，1978

40 包钢稀土研究院分析室．冶金稀土分析手册［M］．北京：中国稀土学会，包头钢铁公司，1994

41 黎彤．地球化学［J］．1987，3：167

42 李继东，伍星，郑永章．微型柱在线分离－ICP－MS法测定高纯氧化铕中的14个稀土杂质．分析试验室［J］，2002，21（3）：4

43 李继东，伍星，郑永章．微柱分离－ICP－MS测定高纯氧化铽中14个稀土杂质．分析试验室［J］，2004，23（4）：73

44 李继东，伍星，郑永章．Cyanex272负载树脂分离－ICP－MS法测定高纯氧化钕中痕量稀土杂质．分析试验室［J］，2004，23（8）：37

45 李继东，伍星，郑永章．微柱分离－ICP－MS测定高纯氧化钐中稀土杂质．中国稀土学报［J］，2005，23（1）：109

46 李继东，伍星，郑永章．微柱分离－ICP－MS测定高纯氧化钆中14种稀土杂质．分析测试学报［J］，2005



(24)：32

47 陆明炯．实用机械工程手册．沈阳：辽宁科学技术出版社，2004

48 中国科学院上海硅酸盐化学与化工研究所编．无机非金属材料分析．上海：上海人民出版社，1976

49 金永铎，董高翔编．非金属矿石物化性能测试和成分分析手册．北京：科学出版社，2004

50 钦征骑主编．新型陶瓷材料手册．南京：江苏科学技术出版社，1996

51 洛阳耐火材料研究所编．耐火材料化学分析．北京：冶金工业出版社，1984

52 朱善农等著．高分子材料的剖析．北京：科学出版社，1988





中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 26 卷 材料表征与检测技术

第 4 篇

材料物理性能测试

主 编 陈文哲 李 强

编 写 黄晓巍 戴品强 李 强
黄向东 杜育红

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章 热学性能

1 热焓与热容

1.1 基本理论

1.1.1 热力学的基本概念

(1) 热焓

材料科学通常涉及到物质的物理变化或化学反应。常见的物理变化是物质的相变。物质在相态变化时要放出热量或吸收热量。要使固体熔化，就得给物体足够的热量，使固体分子简谐振动的平衡位置发生移动，分子之间平均间距变化，最后熔化为液体。恒温恒压下可逆的相变化过程中焓的变化，即吸收或放出的热，称为相变热。固体转化为同温度的液体过程，单位质量物体所必要的热量称作熔解热，单位是 J/kg。相反过程，即从液体变为同温度的固体过程，单位质量物体所释放的热量称作凝固热。由于焓是状态函数，显然：

$$\Delta H_{蒸发} = -\Delta H_{冷凝},\ \Delta H_{熔化} = -\Delta H_{凝固} \tag{4.1-1}$$

同理，在一定温度下，由固体升华为气体的过程，可以看作熔化与蒸发过程之和，因此：

$$\Delta H_{升华} = \Delta H_{熔化} + \Delta H_{蒸发} \tag{4.1-2}$$

在这些相变热中，最常用到的是蒸发热，它的数值决定于物质的本性和温度。

对于非缔合的液体，可由特鲁顿（F.T. Trouton）规则来估算物质的蒸发热：

$$\Delta H_{蒸发}/T_{沸} = 88\ \mathrm{J/(K\cdot mol)} \tag{4.1-3}$$

式中，$T_{沸}$ 为物质的正常沸点；$\Delta H_{蒸发}$ 为正常沸点时的摩尔蒸发热。

值得注意的是，理论上熔解热应当等于凝固热，但有时，二者的实测值并不一样，这是由于在加热和冷却的两过程中，物体变化的条件不尽相同，导致冷却后固体内的分子排列结构不能与熔化前完全等同的缘故。熔解热目前还不能用理论进行计算，而是靠实验测定。了解熔解热对于了解物体结构变化和各结构之间的联系十分有用。熔解热大的物质可用于热能储存。

化学变化通常指的是各物质间的相互反应。化学反应热效应是指恒温恒压，且只做体积功的条件下，反应放出或吸收的热量。热力学上，把在标准状态下（25℃，1 atm）化学反应所放出或吸收的热量称为该反应的标准摩尔反应焓或标准摩尔反应热，以 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示；把 1 mol 物质完全燃烧时的标准摩尔反应焓称为该物质在该温度下的标准摩尔燃烧焓，以 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示；把由最稳定的单质生成 1 mol 物质的标准摩尔反应焓称为该物质在该温度时的标准摩尔生成焓，以 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示。利用物质的标准摩尔燃烧焓或标准摩尔生成焓，可以计算反应的标准摩尔反应焓。例如对于一个任意反应 $eE + fF \rightarrow gG + rR$，

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= e\Delta_c H_m^\ominus(\mathrm{E}) + f\Delta_c H_m^\ominus(\mathrm{F}) - g\Delta_c H_m^\ominus(\mathrm{G}) - r\Delta_c H_m^\ominus(\mathrm{R}) \\ &= -\sum \nu_i \Delta_c H_m^\ominus(\mathrm{A}_i)\end{aligned} \tag{4.1-4}$$

或

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= g\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{G}) + r\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{R}) - e\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{E}) - f\Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{F}) \\ &= \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\mathrm{A}_i)\end{aligned} \tag{4.1-5}$$

式中，ν_i 为各物质在反应式中的化学计量数，对产物为正值，对反应物为负值；A_i 为各物质。部分物质的标准生成热如表 4.1-1 所示。

由标准摩尔生成焓或标准摩尔燃烧焓计算所得的标准摩尔反应焓通常是 25℃ 的数据，但是在生产上遇到的实际反应往往在高温下进行。此时，

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(298) + \int_{298}^{T} \Delta C_p \mathrm{d}T \tag{4.1-6}$$

式中，ΔC_p 为生成物与反应物的热容之差。

表 4.1-1 若干物质的标准生成焓

物质	$-\Delta H_f^\ominus$/MJ·kmol^{-1}	物质	$-\Delta H_f^\ominus$/MJ·kmol^{-1}
C(s)	0	C_2H_4(g)	−52.32
CO(g)	111	C_2H_6(g)	84.73
CO_2(g)	394	C_3H_6(g)	−20.43
H_2(g)	0	C_3H_8(g)	104
O_2(g)	0	CH_3OH(g)	201.4
H_2O(g)	242	CH_3OH(l)	238.8
H_2O(l)	286	C_2H_5OH(g)	235.4
CH_4(g)	75	C_2H_5OH(l)	277.84

(2) 热容

材料在温度上升或下降时要吸热或放热，在没有相变或化学反应的条件下，材料温度升高（或降低）1 K 时所吸收（或放出）的热量（Q）称作该材料的热容，单位为 J/K，所以在温度 T 时材料的热容可表达为：

$$C_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_T \tag{4.1-7}$$

不同种类的材料，热容也不同。单位质量材料的热容又称为"比热容"或"质量热容"，单位为 J/（kg·K）；1 mol 材料的热容即称为"mol 热容"，单位为 J/（mol·K）。同一种材料在不同温度时的比热容也往往不同，通常工程上所用的平均比热容是指单位质量的材料从温度 T_1 到 T_2 所吸收的热量的平均值：

$$c_{均} = \frac{1}{m}\frac{Q}{T_2 - T_1} \tag{4.1-8}$$

平均热容是比较粗略的，$T_1 \sim T_2$ 的范围愈大，精确性愈差，应用时还特别要注意到它的适用范围（$T_1 \sim T_2$）。当温度 T_2 无限趋近于 T_1 时，材料的比热容为：

$$c_{真} = \frac{1}{m}\frac{\partial Q}{\partial T} \tag{4.1-9}$$

另外材料的热容还与它的热过程有关，假如加热过程是恒压条件下进行的，所测定的热容称为恒压热容（c_p）。假如加热过程是在保持物体容积不变的条件下进行的，则所测定的热容称为恒容热容（c_V）。由于恒压加热过程中，物体除温度升高外，还要对外界作功（膨胀功），所以每提高 1 K 温度需要吸收更多的热量，即 $c_p > c_V$，因此它们可表达为：

$$c_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \tag{4.1-10}$$

$$c_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{m}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V \qquad (4.1\text{-}11)$$

式中，Q 为热量；E 为内能；H 为焓。

从实验的观点看，c_p 的测定要方便得多，但从理论上讲，c_V 更有意义，因为它可以直接从系统的能量增量来计算，根据热力学第二定律还可以导出 c_p 和 c_V 的关系如下：

$$c_p - c_V = \alpha_V^2 V_m T/\beta \qquad (4.1\text{-}12)$$

式中，$\alpha_V = dV/(VdT)$，为体积膨胀系数；$\beta = -dV/(Vdp)$，为三向静力压缩系数；V_m 为摩尔体积。

对于固体材料的热容，在20世纪已发现了两个经验定律。一是元素的热容定律——杜隆-珀替定律："恒压下元素的原子热容等于25 J/（K·mol）"。另一个是化合物热容定律——柯普定律："化合物分子热容等于构成此化合物各元素原子热容之和"。

经典热容理论认为，在固体中可以用谐振子来代表每个原子在一个自由度的振动，按照经典理论能量自由度均分，每一振动自由度的平均动能和平均位能都为（1/2）kT，一个原子有三个振动自由度，平均动能和位能的总和就等于 3 kT，一摩尔固体中有 N_A 个原子，总能量为：

$$E = 3N_A kt = 3RT \qquad (4.1\text{-}13)$$

式中，N_A 为阿佛加德罗常数，6.023×10^{23}/mol；T 为绝对温度，K；k 为波尔兹曼常数，1.381×10^{23} J/K；R 为气体普适常数，8.314 J/（K·mol）。

按热容定义，1 mol 单原子固体物质的摩尔定容热容为：

$$c_{V,m} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial 3N_A kT}{\partial T}\right)_V = 3N_A k = 3R \approx 25\ \text{J/（K·mol）} \qquad (4.1\text{-}14)$$

由上式可知，热容是与温度无关的常数，这就是杜隆-珀替定律。对于双原子的固态化合物，一摩尔中原子为2N，故摩尔定容热容为 $c_{V,m} = 2\times25$ J/（K·mol），三原子固态化合物的摩尔热容 $c_{V,m} = 3\times25$ J/（K·mol），余类推。杜隆-珀替定律在高温时与实验结果是很符合的，但在低温下却相差较大。实验结果表明，材料的摩尔热容是随温度变化的，如图4.1-1所示。在高温区，摩尔热容的变化很平缓；在低温区，$C_{V,m}$、$C_{p,m} \propto T^3$；温度接近 0 K 时，$c_{V,m}$、$c_{p,m}$ 为 0。由此可见，经典热容理论在低温下是不适用的，热容随温度的变化只能用量子理论来解释。

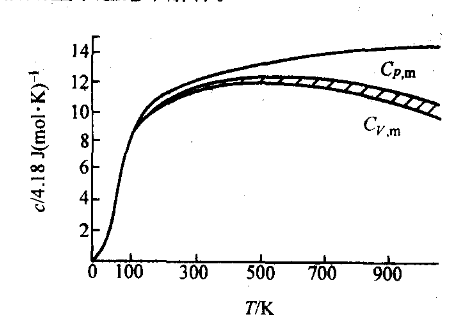


图4.1-1　NaCl的热容-温度曲线

1.1.2　热容的基本理论

根据量子理论，谐振子的振动能量可以表示为：

$$E_i = (n + 1/2)\ h\nu_i \qquad (4.1\text{-}15)$$

式中，E_i 为第 i 个谐振子的振动能量；ν_i 为第 i 个谐振子的振动频率；h 为普朗克常数；n 为0、1、2、……为量子数。

按照波尔兹曼统计理论，晶体内振动能量为 E_i 的谐振子数目 N_{E_i} 与 $e^{-\frac{E_i}{kT}}$ 成正比，$N_{E_i} = C'e^{-\frac{E_i}{kT}}$（$C'$为比例常数，$\exp(-E_i/kT)$ 为波尔兹曼因子，可以用来表征谐振子具有能量为 E_i 的几率）。

谐振子的平均能量：

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{\sum_{n=0}^{\infty}(n+1/2)h\nu_i C' e^{\frac{-(n+1/2)h\nu_i}{kT}}}{\sum_{n=0}^{\infty} C' e^{\frac{-(n+1/2)h\nu_i}{kT}}} \qquad (4.1\text{-}16)$$

经过化简：
$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}h\nu_i \qquad (4.1\text{-}17)$$

1mol 晶体中有 N 个原子，每个原子的振动自由度是3，所以晶体的振动可看作是 $3N$ 个谐振子振动，振动的总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{3N}\bar{\varepsilon}_i = \sum_{i=1}^{3N}\left(\frac{h\nu_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} + \frac{1}{2}h\nu_i\right) \qquad (4.1\text{-}18)$$

这样就可以按量子理论得到的振动能量来导出热容：

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V = \sum_{i=1}^{3N} k\left(\frac{h\nu_i}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1)^2} \qquad (4.1\text{-}19)$$

但是由上式来计算 C_V 值，就必须知道谐振子系统的频谱，严格地寻求该频谱是非常困难的，因此一般讨论时常采用简化的爱因斯坦模型和德拜模型。

（1）爱因斯坦模型

爱因斯坦提出的假设是：晶体中每一个原子都是一个独立的振子，原子之间彼此无关，所有原子都以相同的频率振动，这样式（4.1-19）就成为：

$$C_V = 3Nk\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} \qquad (4.1\text{-}20)$$

适当的选取频率 ν，可以使理论与实验吻合，又因 $R = Nk$，令 $\theta_E = h\nu/k$，则式（4.1-20）可以改写为：

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2} = 3Rf_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) \qquad (4.1\text{-}21)$$

θ_E 称为爱因斯坦特征温度。$f_E\left(\frac{\theta_E}{T}\right) = \left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}$ 为爱因斯坦比热容函数。当温度较高时，$T \gg \theta_E$，则可将 $e^{\frac{\theta_E}{T}}$ 展开成：

$$e^{\frac{\theta_E}{T}} = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2!}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 + \frac{1}{3!}\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^3 + \cdots$$

略去 $\frac{\theta_E}{T}$ 的高次项式（4.1-21）可化为：

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2} = 3Re^{\frac{\theta_E}{T}} \approx 3R \qquad (4.1\text{-}22)$$

这就是杜隆-珀替定律的形式。

式（4.1-22）中，当 T 趋于零时，C_V 逐渐减小，当 $T = 0$ 时，$C_V = 0$，这都是爱因斯坦模型与实验相符之处。但是在低温下，$T \ll \theta_E$ 时，$e^{\frac{\theta_E}{T}} \gg 1$，故式（4.1-22）得到如下形式：

$$C_V = 3R\left(\frac{\theta_E}{T}\right)^2 e^{\frac{-\theta_E}{T}} \qquad (4.1\text{-}23)$$

这样 C_V 依指数律随温度而变化，这比实验测定的曲线下降得更快了些，导致这一差异的原因是爱因斯坦采用了过于简化的假设，实际晶体中各原子的振动不是彼此独立地以

单一的频率振动着的，原子振动间有耦合作用，而当温度很低时，这一效应尤其显著。因此，忽略振动之间频率的差别也就给理论带来缺陷。德拜模型在这一方面作了改进，故能得到更好的结果。

（2）德拜的比热模型

德拜考虑到了晶体中原子的相互作用。由于晶体中对热容的主要贡献是弹性波的振动，也就是波长较长的声频支，低温下尤其如此。由于声频波的波长远大于晶体的晶格常数，就可以把晶体近似视为连续介质，所以声频支的振动也近似地看作是连续的，具有频率从0到频率 ν_{max} 的谱带，高于 ν_{max} 的不在声频支范围而在光频支范围的，对热容贡献很小，可以忽略不计。ν_{max} 可由分子密度及声速所决定，由这样的假设导出了热容的表达式为：

$$C_V = 3Rf_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) \quad (4.1\text{-}24)$$

式中，$\theta_D = h\nu_{max}/k \approx 4.8\times10^{-11}\nu_{max}$，为德拜特征温度；

$f_D\left(\frac{\theta_D}{T}\right) = 3\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3\int_0^{\frac{\theta_D}{T}}\frac{e^x x^4}{(e^x-1)^2}dx$，为德拜比热函数，其中 $x = h\nu/(kT)$。

根据式（4.1-24）还可以得到如下的结论：

1）当温度较高时，即 $T \gg \theta_D$，$C_V \approx 3R$，这就是杜隆-珀替定律。

2）当温度很低时，即 $T \ll \theta_D$，则经计算：

$$C_V = \frac{12\pi^4 R}{5}\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \quad (4.1\text{-}25)$$

这表明当 T 趋于0 K时，C_V 与 T^3 成比例地趋于零，这就是著名的德拜 T 立方定律，它和实验结果十分符合，温度越低，近似越好，因为在极低温度下只有长波的激发是主要的，对于长波，晶体可以看作是连续介质。

随着科学的发展，实验技术和测量仪器的不断完善，人们发现德拜理论在低温下还不能完全符合事实，这显然还是由于晶体毕竟不是一个连续体。但在一般的场合下，德拜模型已是足够精确了。

最后要说明的是，上面仅讨论了晶格振动能的变化与热容的关系，实际上电子运动能量的变化对热容也有贡献，只是在温度不太低时，这一部分的影响，远小于晶格振动能量的影响，一般可以略去，只有当温度极低时，才不可忽略，这一方面的内容在此就不讨论了。

1.1.3　影响热容的因素

对于固体材料，热容与材料的结构关系不大，如图4.1-2所示，CaO和 SiO_2（石英）的体积比为1:1的混合物与 $CaSiO_3$（硅灰石）的热容-温度曲线基本重合。

相变时，由于热量的不连续变化，所以热容也出现了突变，如图4.1-2中石英α型转化为β型时所出现的明显变化，其他所有晶体在多晶转化、铁电转变、铁磁转变、有序-无序转变等相变情况下都会发生类似的情况。

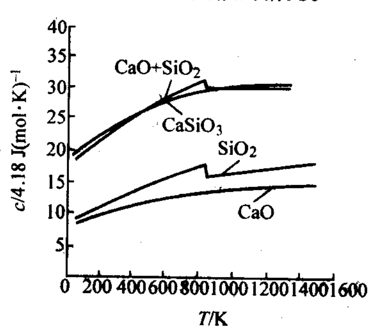


图4.1-2　CaO+SiO_2 与 $CaSiO_3$ 的热容温度曲线

固态的多型性转变如铁的 α→γ 转变属一级相变，其热焓与热容变化如图4.1-3a所示，在临界点 T_c 热焓曲线出现跃变，热容曲线发生不连续变化，热容为无限大。这种转变的热效应即为曲线跃变对应的热焓变化值。

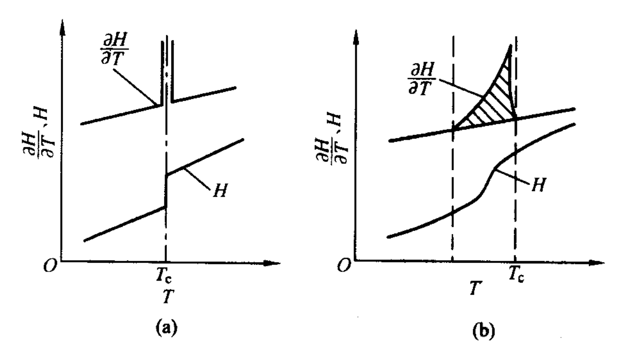


图4.1-3　一级相变和二级相变的焓和热容随温度的变化

二级相变是在一定温度范围内逐步完成的，焓无突变，仅在靠近转变点的狭窄温度区间内有明显增大，导致热容的急剧增大。达转变点时，焓达最大值，热容相应达到有限极大值，如图4.1-3b所示。铁磁性向顺磁性转变属典型二级相变。有序-无序转变也属此类情况。

对于不可逆转变，如过饱和固溶体时效，马氏体与残余奥氏体回火转变，形变金属的回复、再结晶等，伴随转变产生的热效应也是不可逆的。通常认为，在室温以上不发生相变的温度范围，合金的热容与温度间呈线性变化，一旦发生相变，热容偏离直线规律，向下拐折。虽然固体材料的摩尔热容不是结构敏感的，但是单位体积的热容却与气孔率有关。多孔材料因为质量轻，所以比热容小，因此提高轻质隔热砖的温度所需要的热量远低于致密的耐火砖。

材料热容与温度的关系应由实验来精确测定，根据某些实验结果加以整理可得如下的经验公式：

$$c_p = a + bT + cT^{-2} + \cdots \quad (4.1\text{-}26)$$

表4.1-2列出了某些材料的 a、b、c 系数，以及它们的应用温度范围。某些材料的比热容列于表4.1-3。

表4.1-2　某些无机材料的热容-温度关系经验方程式系数

名称	$a/10^{-3}$	b	$c/10^{-8}$	适用的温度范围/K
氮化铝(AlN)	22.87	32.6	—	293～900
刚玉(α-Al_2O_3)	114.66	12.79	-35.41	298～1 800
莫来石($3Al_2O_3\cdot2SiO_2$)	365.96	62.53	-111.52	298～1 100
碳化硼(B_4C)	96.10	22.57	-44.81	298～1 373
氧化铍(BeO)	35.32	16.72	-13.25	298～1 200
氧化铋(Bi_2O_3)	103.41	33.44	—	298～800
氮化硼(α-BN)	7.61	15.13	—	273～1 173
硅灰石($CaSiO_3$)	111.36	15.05	-27.25	298～1 450
氧化铬(Cr_2O_3)	119.26	9.20	-15.63	298～1 800
钾长石($K_2O\cdot Al_2O_3\cdot6SiO_2$)	266.81	53.92	-71.27	298～1 400
碳化硅(SiC)	37.33	12.92	-12.83	298～1 700
α-石英(SiO_2)	46.82	34.28	-11.29	298～848
β-石英(SiO_2)	60.23	8.11	—	848～2 000
石英玻璃(SiO_2)	55.93	15.38	-14.96	298～2 000
碳化钛(TiC)	49.45	3.34	-14.96	298～1 800
金红石(TiO_2)	75.11	1.17	-18.18	298～1 800
氧化镁(MgO)	42.55	7.27	-6.19	298～2 100

表 4.1-3　某些材料在 27℃的比热容

材料	比热容/J·(kg·K)$^{-1}$	材料	比热容/J·(kg·K)$^{-1}$
Al	0.215	Ti	0.125
Cu	0.092	W	0.032
B	0.245	Zn	0.093
Fe	0.106	水	1.0
Pb	0.038	He	1.24
Mg	0.243	N	0.249
Ni	0.106	聚合物	0.20～0.35
Si	0.168	金刚石	0.124

实验还证明，在较高温度下固体的热容具有加和性，即物质的摩尔热容等于构成该化合物各元素原子热容的总和，如下式：

$$C = \sum n_i c_i \qquad (4.1\text{-}27)$$

式中，n_i 为化合物中元素 i 的原子数；c_i 为化合物中元素 i 的摩尔热容。

这一公式对于计算在 573 K 以上的大多数氧化物和硅酸盐化合物的热容时能有较好的结果，同样对于多相复合材料可有如下的计算式：

$$C = \sum g_i c_i \qquad (4.1\text{-}28)$$

式中，g_i 为材料中第 i 种组成的重量百分数；c_i 为材料中第 i 种组成的热容。

1.2　热焓与热容的测量

(1) 热焓的测量

热焓的测定方法很多，如利用氧弹量热计可测定反应的燃烧焓，也可利用热重分析仪测定物质的升华热焓等。本节主要介绍利用差示扫描量热法（DSC）来测定热焓。差示扫描量热仪直接记录的是热流量随时间变化的曲线，该曲线与基线所构成的峰面积与热焓成正比。为了测定热焓值，首先要确定峰面积。确定方法大致有三种，如图 4.1-4 所示。如果峰的前后基线有变化，要正确确定是不太容易的，对于复杂的峰形就更难了。接着是峰面积的求算，通常采用的方法有数毫米方格法、剪纸称重法、求积仪法和计算机法。其中以剪纸称重法和求积仪法使用得比较广泛。

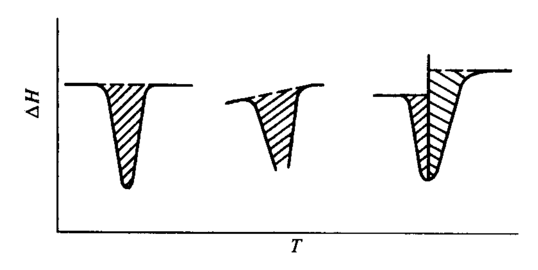


图 4.1-4　DSC 峰面积的确定方法

剪纸称重法产生误差的原因有剪纸不精确、记录纸的不均匀性和纸张的吸湿性。求积仪法要求熟练的操作，否则也难以做到重复性。如果在测定时控制好所要求的条件和谨慎仔细地测量，这两种方法可以得到较好的精确度。

为了精确而简便地计算峰面积，自 20 世纪 70 年代初期以来有人研究用计算机处理 DSC 曲线并在微处理机上进行了峰面积的计算。他们根据二阶均差插值多项式：

$$p_2(x) = [f(x_0,x_1,x_2)(x-x_1) + f(x_0,x_1)](x-x_0) + f(x_0) \qquad (4.1\text{-}29)$$

式中，$f(x_0,x_1) = \dfrac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}$，$f(x_0,x_1,x_2) = \dfrac{\dfrac{y_2 - y_0}{x_2 - x_0} - \dfrac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0}}{x_2 - x_1}$。

根据式（4.1-29），用 BASIC 语言编写了 D.D.I，BSC—1981 通用程序。

通过上述插值法，可把 DSC 曲线加密点坐标计算出来。再根据 Simpson 公式：

$$\int_a^b p(x)\mathrm{d}x = \frac{b-a}{3n}\{y(0) + y(n) + \cdots 4[y(1) + y(3) + y(5) + \cdots] + \cdots + 2[y(2) + y(4) + y(6) + \cdots]\} \qquad (4.1\text{-}30)$$

求积分近似值。由式（4.1-30）用 BASIC 语言编写了 N.I，BSC—1981 程序。

研究结果表明，用模拟函数计算高压聚乙烯的熔融和结晶 DSC 曲线峰面积与数毫米方格法、剪纸称重法的结果相一致。对于一些 DSC 曲线斜率变化较大、曲线又不平滑和基线漂移的图形，这种方法就显示出较大的优越性。

70 年代后期新型的 DSC 仪都带有微处理机，可直接将峰面积和热焓值计算出来。

(2) 热容的测定

材料热容的测定方法也有很多，如混合法、电热法、差示扫描量热法（DSC）等。由于 DSC 的灵敏度高、热响应速度快和操作简便，所以对热容的测定最为适用。在 DSC 中，试样是处在线性的程序温度控制下，流入试样的热流速率是连续测定的，并且所测定的热流速度 $\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ 与试样的瞬间热容成正比，因此热流速率可用下列方程式表示：

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = mC_p\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \qquad (4.1\text{-}31)$$

式中，m 为试样质量；C_p 为试样热容。

试样的热容可通过式（4.1-31）测定，也可从手册查到不同温度下热容值。精确测定试样热容数据的具体方法如下：首先测定空白基线，即空试样盘的扫描曲线。然后在相同条件下使用同一个试样盘依次测定蓝宝石和试样的 DSC 曲线，所得结果如图 4.1-5 所示。

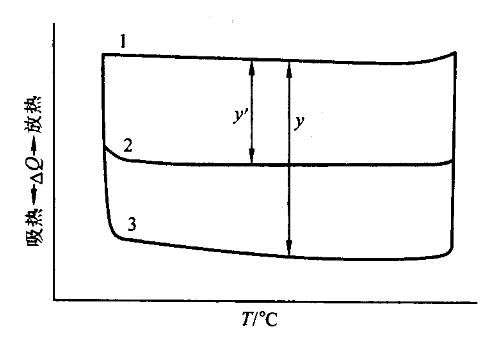


图 4.1-5　测定热容的 DSC 曲线示意图

1—空白；2—蓝宝石；3—试样

可通过下列方程式求出试样在任一温度下的热容：

$$\frac{C_p}{C'_p} = \frac{m'y}{my'} \qquad (4.1\text{-}32)$$

式中，C'_p、m'、y' 分别为蓝宝石的热容、质量和蓝宝石与空白曲线之间的 y 轴量程差；C_p、m、y 分别为试样的热容、质量和试样与空白曲线之间的 y 轴量程差。

测定结果表明，此法的准确度与经典的绝热量热法比较接近。为了精确测定，应选用高灵敏度和快的升温速率，并且试样形状应与蓝宝石相同。例如，测定石英在 430～630℃的热容时，选用的灵敏度为 4.18 mJ/s，升温速率为 20℃/min，测得的 DSC 曲线如图 4.1-6 所示。根据图中标准

蓝宝石的热容数据，即可计算出石英在573℃α转变区的热容。

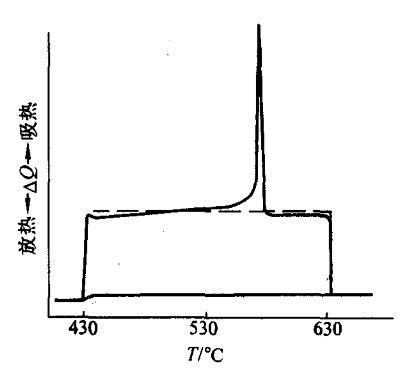


图 4.1-6 石英的比热测定

——石英；－－－－－蓝宝石

1.3 热分析技术及其应用

热分析方法是根据材料在不同温度下发生的热量、质量、体积等物理参数变化对材料进行分析研究的一类分析技术。根据物质发生变化的物理参数不同，相应的分析方法有差热分析法（DTA）、差示扫描量热法（DSC）、热机械分析法（TMA）、动态热机械分析法（DMA）等。根据国际热分析协会（ICTA）的归纳和分类，目前的热分析方法共分为九类十七种，见表4.1-4。

表 4.1-4 热分析方法的分类

物理性质	热分析技术名称	缩写
质量	热重法 等压质量变化测定 逸出气检测 逸出气分析 放射热分析 热微粒分析	TG EGD EGA
温度	升温曲线测定 差热分析	 DTA
热量	差示扫描量热法	DSC
尺寸	热膨胀法	
力学特性	热机械分析 动态热机械法	TMA DMA
声学特性	热发声法 热传声法	
光学特性	热光学法	
电学特性	热电学法	
磁学特性	热磁学法	

1.3.1 差热分析法

差热分析（DTA）是在程序控制温度下，测量物质和参比物的温度差和温度关系的一种技术。当试样发生任何物理或化学变化时，所释放或吸收的热量使试样温度高于或低于参比物的温度，从而相应地在差热曲线上可得到放热或吸热峰。差热曲线（DTA曲线）是由差热分析得到的记录曲线。曲线的纵坐标为试样与参比物的温度差（ΔT），向上表示放热反应，向下表示吸热反应。差热分析也可测定试样的热容变化，它在差热线上反映出基线的偏离。

在热分析方法中，差热分析是使用得最早、应用最广和研究得最多的一种热分析技术。在20世纪50年代以前，差热分析仪大多数是实验装置，灵敏度和精确度都较差。自50年以后，热分析仪也有较大的进展。目前，新型的差热分析仪的温度范围可从－180℃到2 400℃，它是由低温（－180～500℃）、中温（室温～1 000℃）和高温（室温～1 600℃或400～2 400℃）DTA所组成。高温DTA在加热均匀性和对称性方面的要求是很高的。在试样用量上为毫克水平，充分表明现代差热分析仪的高灵敏度。另外，还设计有定量和高压的差热分析仪，它们能分别测定所研究物质的定量和高压的热性质数据。由于差示扫描量热仪（DSC）的出现，差热分析仪主要应用于中、高温和高压以及腐蚀性材料的研究，所以它广泛地应用于矿物、陶瓷、水泥、催化、冶金等领域。

（1）差热分析仪的基本原理

差热分析仪的简图如图4.1-7所示。处在加热炉和均热块内的试样和参比物在相同的条件下加热或冷却。炉温的程序控制由控温热电偶监控。试样和参比物之间的温差通常用对接的两支热电偶进行测定。热电偶的两个接点分别与盛装试样和参比物的坩埚底部接触，或者分别直接插入试样和参比物中。由于热电偶的电动势与试样和参比物之间的温差成正比，温差电动势经放大后由 X-Y 记录仪直接把试样和参比物之间的温差 ΔT 记录下来。在此同时，X-Y 记录仪也记录下试样的温度（或时间 t），这样就可获得差热分析曲线即 $\Delta T-T$（t）图。应注意，在测定时所采用的参比物应是惰性材料，即在测定的条件下不产生任何热效应的材料。

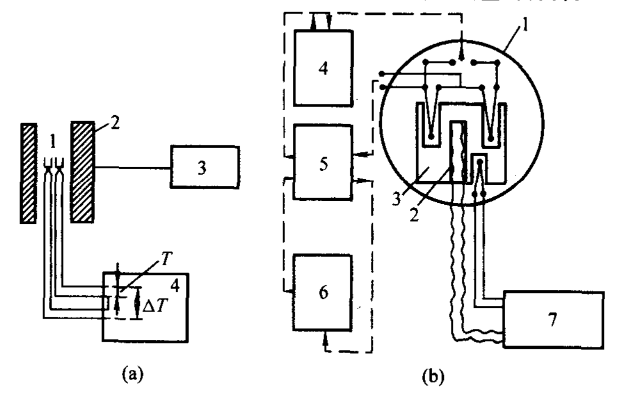


图 4.1-7 DTA仪简图

（a）1—测量系统；2—加热炉；3—温度程序控制器；4—记录仪

（b）1—测量系统；2—加热器；3—均热块；4—讯号放大器；5—量程控制器；6—记录仪；7—温度程序控制器

试样和参比物在相同条件下加热或冷却，如果试样不产生任何热效应，试样温度 T_s 应与参比物温度 T_r 相等，即 $\Delta T=T_s-T_r=0$，$X-Y$ 记录仪不指示任何差示电动势。如果试样发生响应热或放热效应，这时 $\Delta T=T_s-T_r$，表示电动势小于或大于零，在 $X-Y$ 记录仪上可得到 $\Delta T=f$（T）的差热曲线。由于现代差热分析仪的检测灵敏度是很高的，所以它能检测试样中所发生的各种物理和化学变化，如晶型的变化、比热容、相变和分解反应等。

（2）差热分析仪的温度校核

虽然每台差热分析仪在出厂前都经过严格的温度校核，但是在使用过程中由于热电偶和其他方面的变化，往往会引起差热分析仪的温度指示值发生偏差。为了获得精确而可靠的温度指示值，必须用一系列标准物质的相变温度进行校核。

国际热分析协会（ICTA）所设立的标准化委员会已确定了4种低温标准物质和10种温度范围为125～940℃的标准物质用于温度校核。后10种标准物质已由美国国家标准局

(NBS) 组成编号为 758～760 的 3 组标准物质。每组由 5 种标准物质所组成，它们的温度范围分别为：125～435℃，295～675℃和 570～940℃。

上述 14 种标准物质和它们的相变温度列于表 4.1-5。

在后面 10 种标准物质中，除了高纯金属 In 和 Sn 以熔点为标准，其他 8 种都是以固－固相变温度为标准的。

(3) 差热分析的影响因素

差热分析虽然广泛应用于热力学和动力学的研究，由于在文献上对同一物质往往给出不一致的数据，使人们对差热分析的应用有点缩手不前。根据国际热分析标准化委员会的意见，认为所发表数据的不一致性大部分是由于实验条件不相同引起的。因此，在进行热分析时必须严格控制实验条件和研究实验条件对所测数据的影响，并且在发表数据时应明确测定时所采用的实验条件。影响差热曲线的因素比较多，其主要的影响因素大致是下列几个方面：①仪器方面的因素：包括加热炉的形状和尺寸、坩埚大小、热电偶位置等。②实验条件：升温速率、气氛等。③试样的影响：试样用量、粒度等。因此，在差热分析时应全面考虑各方面的影响因素和实验条件才能获得好的实验结果。

表 4.1-5 NBS-ICTA 的 DTA 温度校核标准

组号	标准物质	平衡温度	DTA 平均值	
			外推起始温度/℃	峰温/℃
	1, 2-二氯乙烷	-35.6	-35.8	-31.5
	环己烷	-86.9	-86.1	-81.5
		6.7	4.8	7.0
	二苯醚	26.9	25.4	28.7
	邻-联三苯	56.2	55.0	57.9
	KNO_3	127.7	128	135
	In	157	154	159
758	Sn	231.9	230	237
	$KClO_4$	299.5	299	309
	Ag_2SO_4	430	424	433
759	SiO_2	573	571	574
	K_2SO_4	583	582	588
760	K_2CrO_4	665	665	673
	$BaCO_3$	810	808	819
	$SrCO_3$	925	928	938

(4) 微分差热分析

如果在一定的温度条件下测得的某一热分解反应的 DTA 曲线没有一个很陡的吸热或放热峰，那么要作定性和定量的分析就十分困难。在这种情况下，可采用微分差热曲线。因为差热曲线的一级微分所测定的是 d (ΔT) /dt - T (t) 图 (图 4.1-8)。它不仅可精确提供相变温度，而且可使原来变化不显著的 DTA 曲线变得更明显。

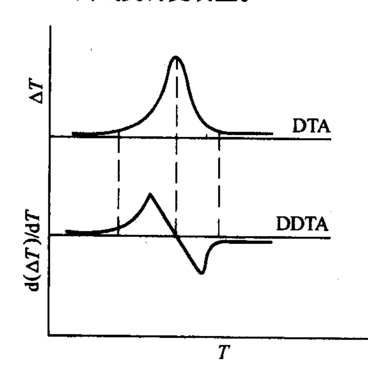


图 4.1-8 典型的 DTA 和 DDTA 曲线

由于 DDTA 曲线变化显著，可更精确地测定基线。基线的精确测定对定量分析和动力学研究都是极为重要的。从图 4.1-8 可看到 DDTA 曲线上的正、负双峰相当于单一的 DTA 峰，DTA 峰顶与 DDTA 曲线和零线相交点相对应，而 DDTA 上的最大或最小值与 DTA 曲线上的拐点相对应。

在分辨率低和出现部分重叠效应时微分差热分析是很有用的，因为 DDTA 曲线可清楚地把分辨率低和重叠的峰分辨开。

1.3.2 差示扫描量热法

差示扫描量热法 (DSC) 是 20 世纪 60 年代以后研制出的一种热分析方法，它是在程序控制温度下，测量输入到物质和参比物的功率差与温度的关系的一种技术。根据测量方法的不同，又分为两种类型：功率补偿型 DSC 和热流型 DSC。其主要特点是使用的温度范围比较宽、分辨能力高和灵敏度高。由于它们能定量地测定各种热力学参数和动力学参数，所以在材料科学领域得到了广泛应用。

(1) 差示扫描量热法的基本原理

1) 功率补偿型 DSC 功率补偿型 DSC 的主要特点是试样和参比物分别具有独立的加热器和传感器，其结构如图 4.1-9 所示。整个仪器由两个控制系统进行监控，见图 4.1-10。

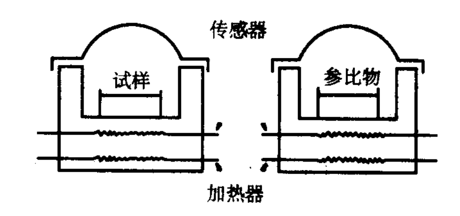


图 4.1-9 功率补偿型 DSC 示意图

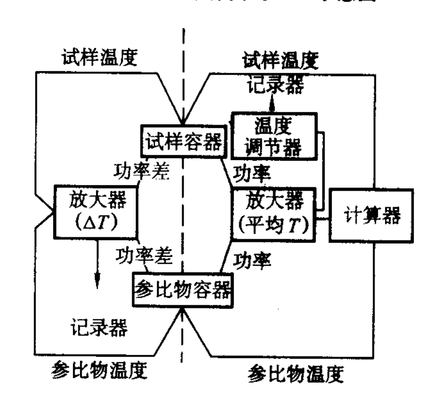


图 4.1-10 功率补偿型 DSC 的控制线路图

其中一个控制温度，使试样和参比物在预定的速率下升温或降温；另一个用于补偿试样和参比物之间所产生的温差。这个温差是由试样的放热或吸热效应产生的。通过功率补偿使试样和参比物的温度保持相同，这样就可从补偿的功率直接求算热流率，即

$$\Delta W=\frac{\mathrm{d}Q_S}{\mathrm{d}t}-\frac{\mathrm{d}Q_R}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \qquad (4.1\text{-}33)$$

式中，ΔW 为所补偿的功率；Q_S 为试样的热量；Q_R 为参比物的热量；dH/dt 为单位时间内的焓变，即热流率 (mJ/s)。

该仪器试样和参比物的加热器电阻相等，$R_S=R_R$，当试样没有任何热效应时，

$$I_S^2R_S=I_R^2R_R \qquad (4.1\text{-}34)$$

如果试样产生热效应，立即进行功率补偿。所补偿的功率为：

$$\Delta W=I_S^2R_S-I_R^2R_R \qquad (4.1\text{-}35)$$



令 $R_S = R_R = R$，得：$\Delta W = R(I_S + I_R)(I_S - I_R)$ (4.1-36)

因为 $I_S + I_R = I_T$，所以 $\Delta W = I_T(I_S R - I_R R)$ (4.1-37)

$$\Delta W = I_T(V_S - V_R) = I_T \Delta V \quad (4.1\text{-}38)$$

式中，I_T 为总电流；ΔV 为电压差。

如果 I_T 为常数，则 ΔW 与 ΔV 成正比，因此 ΔV 直接表示 dH/dt。

2）热流型 DSC

热流型 DSC 的结构如图 4.1-11 所示，该仪器的特点是利用镍铜盘把热量传输到试样和参比物，并且镍铜盘还作为测量温度的热电偶结点的一部分。传输到试样和参比物的热流差通过试样和参比物平台下的镍铬板与镍铜盘的结点所构成的镍铬-镍铜热电偶进行监控。试样温度由镍铬板下方的镍铬-镍铝热电偶直接监控。

热流型 DSC 的等效回路示于图 4.1-12。R 为试样和参比物的臂热阻，R_b 为桥式热阻，R_g 为通过净化气体的泄漏热阻，i_S 和 i_R 分别为试样和参比物的热流。

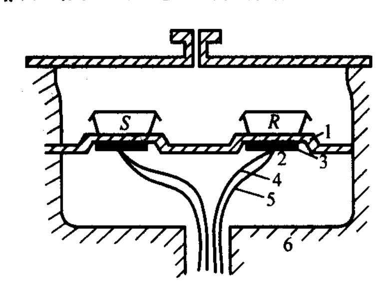


图 4.1-11 热流型 DSC 示意图

1—镍铜盘；2—热电偶结点；3—镍铬板；4—镍铝丝；5—镍铬丝；6—加热块

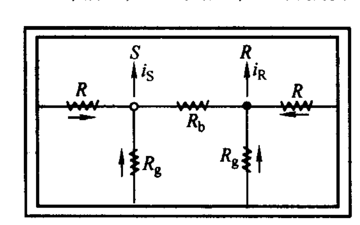


图 4.1-12 热流型 DSC 示意图

根据 Kirchoff 热功当量定律，可得下列方程式：

$$\frac{(T - T_S)}{R} + \frac{(T - T_S)}{R_g} + \frac{(T_R - T_S)}{R_b} = i_s \quad (4.1\text{-}39)$$

$$\frac{(T - T_R)}{R} + \frac{(T - T_R)}{R_g} + \frac{(T_R - T_S)}{R_b} = i_R \quad (4.1\text{-}40)$$

式中，T 为炉温；T_S 为试样温度；T_R 为参比物温度。

式 (4.1-39) 和式 (4.1-40) 相减并设 $\Delta T = T_R - T_S$，即得：

$$\Delta T = \frac{(i_S - i_R)}{\left(\frac{1}{R} + \frac{1}{R_g} + \frac{2}{R_b}\right)} \quad (4.1\text{-}41)$$

式 (4.1-41) 表示温差 ΔT 与热流差成正比。

（2）影响因素

差示扫描量热法的影响因素与差热分析基本类似，由于它用于定量测定，因此实验因素的影响显得更为重要，其主要的影响因素大致有下列几方面：①实验条件的影响，包括程序升温速率和所通气体的性质。气体性质涉及气体的氧化还原性、惰性、热导性和气体处于静态还是动态。②试样特性的影响，包括试样用量、粒度、装填情况、试样的稀释和试样的热历史条件等；③参比物特性的影响，包括参比物用量、参比物的热历史条件。为了从 DSC 曲线获得正确而可靠的定量数据，掌握和了解这些影响因素是十分必要的。

（3）DSC 的温度和量热校正

为了能得到精确的数据，即使对于那些精确度相当高的 DSC 仪，也必须经常进行温度和量热的校核。

1）温度校正　与 DTA 一样，DSC 的温度也是用高纯物质的熔点或相变温度进行校核的。关于温度校核标准数据可参见表 4.1-5。在实际测量中要获得精确度高的温度值，还必须采取下列措施：

① 确定熔点的方法。DSC 的温度通常是以高纯铟进行校核的，其熔点应为吸热峰的前沿切线与基线的相交点 T_i，如图 4.1-13 所示。其切线斜率为 $1/R_0 \times dT_p/dt$（R_0 为试样盘和盘座之间的热阻，dT_p/dt 为程序升温速率）。因此，可根据铟的前沿切线斜率来确定待测试样的熔点，例如三苯甲烷的熔点为 B 点，见图 4.1-14，OB 线的斜率与铟的相同。

② 试样盘和盘座要求接触良好，因为 R_0 对温度测量的精确度和重复性密切相关。如果试样盘和盘座不干净或者试样盘盘底不平整都会导致测定结果不重复。

③ 试样盘在盘座上的位置应标准化。

④ 应用 N_2 作为净化气体，而不能用 He 气。

⑤ 试样用量要少并且恒定。

⑥ 在测定有机物时，应采用有机标准物进行校核，因为金属校准物具有较大的热导性。

⑦ 试样的几何形状必须标准化。

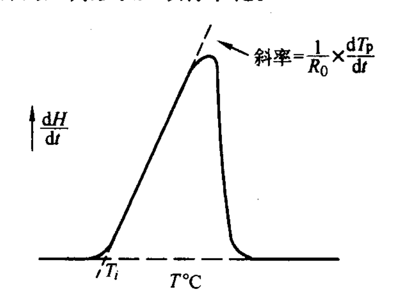


图 4.1-13 高纯铟的熔融曲线

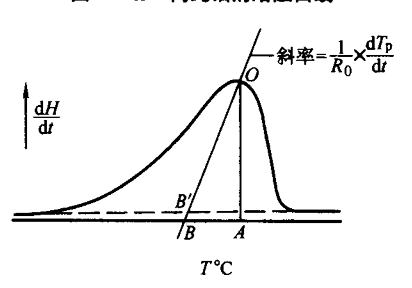


图 4.1-14 三苯甲烷的熔融曲线

----为扫描基线；——为等温基线

2）量热校正

DSC 进行量热是以下列方程式为基础的：

$$\Delta H = \frac{K'}{m}\int_{t_0}^{t_e} \Delta T dt \quad (4.1\text{-}42)$$

式中，H 为热焓；m 为试样质量；t_0 为峰的起始时间；t_e 为峰的终止时间；T 为温度；K' 为校核常数（与温度有关的因子）。校核常数 K' 与温度的关系如图 4.1-15 所示。K' 值一般可通过调节 DSC 仪达到线性化。

设 $$\Delta Q = K'\Delta T \quad (4.1\text{-}43)$$

则式 (4.1-42) 可写成

$$\Delta H = \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t_e} \Delta Q dt \quad (4.1\text{-}44)$$

式中，ΔQ 为热流差（DSC 所记录的 ΔQ 是时间的函数）。

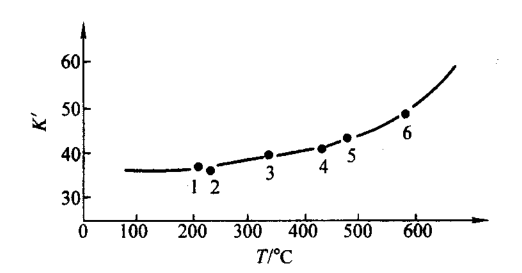


图 4.1-15　校核常数 K′与温度的关系

1—$AgNO_3$；2—Sn；3—KNO_3；4—Ag_2SO_4；5—CsCl；6—K_2SO_4

如果式（4.1-44）左边当作 $\Delta H_{参比物}$，右边为 $\Delta H_{测量}$，那么可引入常数 K 使两边相等，即得

$$\Delta H = \frac{K}{m}\int_{t_0}^{t_e}\Delta Q\mathrm{d}t \tag{4.1-45}$$

$$K = \frac{\Delta H_{参比物}}{\Delta H_{测量}} \tag{4.1-46}$$

K 值可通过已知材料的相变热焓值进行校核。在量热的校正中选择合适的校核材料是很重要的，目前推荐作为 DSC 量热校正的标准物质有 14 种（表 4.1-6），共有 17 个相转变温度，温度范围为 0～670℃。

表 4.1-6　DSC 量热校正的标准物质

化合物	温度/℃	转变	ΔH /kJ·mol⁻¹	平均标准偏差		性质
				/±kJ·mol⁻¹	/±%	
H_2O	0	m.p	6.03	0.12	2.0	
AgI	149	p.t	6.56	0.05	0.7	Ⅰ
In	157	m.p	3.26	0.02	0.6	
$RbNO_3$	166	p.t	3.87	0.02	0.6	
$AgNO_3$	168	p.t	2.27	0.01	0.3	Ⅰ
$AgNO_3$	211	m.p	12.13	0.08	0.7	Ⅰ
$RbNO_3$	225	p.t	3.19	0.01	0.4	
Sn	232	m.p	7.19	0.03	0.4	
Bi	272	m.p	11.09	0.12	1.1	
$RbNO_3$	285	p.t	1.29	0.01	0.5	
$NaNO_3$	306	m.p	15.75	0.11	0.7	Ⅰ
Pb	327	m.p	4.79	0.07	1.4	
Zn	419	m.p	7.10	0.04	0.6	
Ag_2SO_4	426	p.t	15.90	0.16	1.0	Ⅰ
CsCl	476	p.t	2.90	0.03	1.0	
Li_2SO_4	576	p.t	24.46	0.07	0.3	Ⅱ
K_2CrO_4	668	p.t	6.79	0.10	1.5	Ⅲ

注：m.p 为熔点；p.t 为多晶转变；Ⅰ为易分解；Ⅱ为具有吸湿性；Ⅲ为基线校正困难。

1.3.3　其他分析技术

随着科学技术的迅速发展以及对新材料的物理和化学性能研究的迫切需要，热分析方法取得了很快的进展，已相继研制出测量物质各种性质的热分析方法，包括热机械分析（TMA）、动态热机械法（DMA）、逸出气体分析（EGA）、热光学法、热发声法、放射热分析和热逸出水分分析等。这里简要介绍热机械分析和动态热机械法。

（1）热机械分析（TMA）

许多无机、有机和高分子材料的性能往往与它们的热（或力学）历史密切相关。虽然这些材料的形成和加工处理时的热性质可用 DTA 和 DSC 进行研究，但是这两种方法在检测极为微小的热变化时还不够灵敏。在这种情况下，可借助于热机械分析，因为在该温度下这些材料存在着应力的释放或变形。

热机械分析是在程序控制温度下，测量物质在非振动负荷下的形变与温度关系的一种技术。实验时对具有一定形状的试样施加外力，根据所测试样的形变温度曲线，就可求算出试样的力学性质，所施加外力的方式有压缩、扭转和拉伸等。

最初采用的方法是针入度法。该法用针状探头对试样表面施加一定负荷，把针状探头插入试样时的温度作为物质的软化点。后来，又有扭转法和拉伸法，前者用于模量变化的测定，后者用于测定材料的软化和热收缩等。

热机械分析仪的构造示意图见图 4.1-16。TMA 的核心部分是一个中心可移动的线性可变微分转换器，它的输出讯号和它的中心线性位移成正比。试样温度由一根靠近试样的热电偶监测。试样和探头套在一个圆柱形的控温加热器中。记录器所记录的是探头位移-温度（或时间）曲线。该仪器可根据测试的要求安装各种类型的探头，例如压缩型或拉伸型探头等。

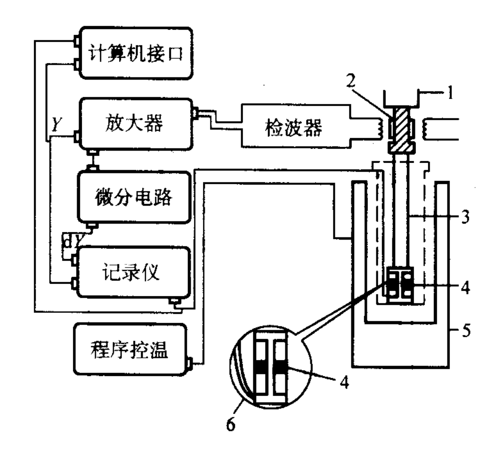


图 4.1-16　TMA 构造示意图

1—砝码托盘；2—线性可变微分转换器；3—探头；4—试样；5—加热炉；6—热电偶

通常热机械分析仪还配备有下列几种附件。

1）纤维拉伸谱仪　测定纤维的收缩应力与温度的关系。该谱仪的主要变换器是由一个低弹性常数的负荷单元与 TMA 上的线性可变微分转换器串联在一起的。这种谱仪是研究纤维热历史的一种很有用的附件，可用于研究纤维的热定形、织构和拉丝的比率。

2）应力松弛谱仪　测定黏弹性材料的松弛模数与时间的关系。这种谱仪的变换器是由高负荷单元和承受 1 kg 负荷的无胀钢探头与 TMA 上的线性可变微分转换器串联在一起的。该谱仪可测定材料的应力松弛效应和弹性模量。

3）平行的板式流变仪　分析黏性材料的低切变黏度。

TMA 除了测定收缩应力、黏度和弹性模量以外，还可用于膨胀系数、玻璃化转变温度、拉伸模量和压缩模量的测定以及蠕变的研究。

（2）动态热机械法（DMA）

动态热机械法是在程序控制温度下，测量物质在振动负荷下的动态模量和阻尼与温度关系的一种技术。

DMA 可用于测量材料变形时所存储和消耗的机械能。例如如果一个材料受到变形并且接着解除变形，那么一部分



贮存的变形能要回复，这是材料的基本特性，即材料产生阻尼振动。对于理想的弹性体，振动的能量是与变形时加入的能量相等的。而大多数材料并不显示出理想的弹性特性，所显示出的是一种黏弹特性。其一部分变形能是以其他形式能量（如热能）消耗的，这种能量消耗的趋向越大，由变形引起的振动阻尼也越大。在 DMA 测试中，试样承受一正弦应力，该应力使试样发生正弦应变，而这种应变要比应力滞后一个相位差 δ。根据所测定的数据可同时得到试样的弹性模量和阻尼值，因此 DMA 广泛应用于黏弹性材料的实验研究中。

动态热机械法的仪器种类较多，根据振动原理基本上可分成下列四类：

①自由振动类型；②强迫振动的共振类型；③强迫振动的非共振类型；④波动或脉冲传播类型。

现介绍其中强迫振动的共振类型的 DMA 仪。它可简便而迅速地测定模量和阻尼值。图 4.1-17 为这种仪器的示意图。其核心部分是环绕挠性轴自由振动的两根平行且平衡的试样支撑臂。测量时把已知尺寸的材料夹在试样支撑臂之间，试样-臂-轴系统通过机电变频器进行振动。振动的频率和振幅由固定在传动臂另一端的线性可变微分转换器检测。所检测的讯号传送到机电变频器，机电变频器使试样以恒定的振幅振荡。所测得的共振频率和衰减讯号由 DMA 仪的记录仪记录并打印出来。

该仪器的基本原理是：移去黏弹性材料上所加应力，变形能在共振频率下转换成机械振动。因为变形能是通过内部分子运动（热量）消耗的，于是振动的振幅随着时间而衰减或阻尼。阻尼速率是与材料内部能量的损耗速率成正比的。根据这种能量的消耗或衰减可研究黏弹性材料分子结构和力学性能。

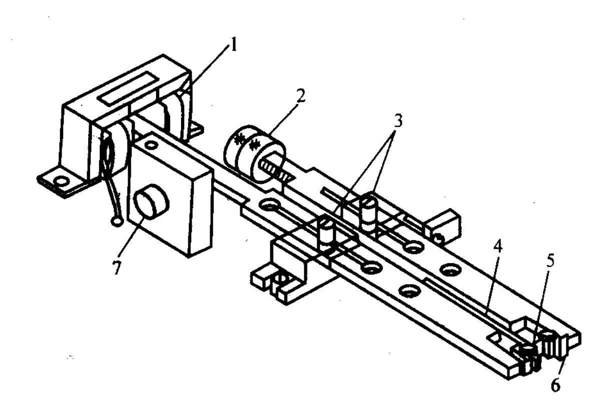


图 4.1-17 DMA 示意图

1—机电转换器；2—平衡锤；3—挠性轴；4—热电偶；5—试样；6—试样夹；7—线性可变微分转换器

所测量的共振频率和试样杨氏模量的关系式为：

$$E=\frac{(4\pi^2 f^2 J-K)}{2W\left(\frac{L}{2}+D\right)^2}\left(\frac{L}{T}\right)^3 \qquad (4.1\text{-}47)$$

式中，E 为弹性模量，Pa；f 为 DMA 频率，Hz；J 为惯性臂矩，$kg\cdot m^2$；K 为轴的弹性常数，N·m/rad；D 为试样夹紧间距，m；W 为试样宽度，m；T 为试样厚度，m；L 为试样长度，m。

损耗能量或阻尼可直接转换成 $tg\delta$ 值：

$$tg\delta=\frac{VC}{f^2} \qquad (4.1\text{-}48)$$

式中，V 为 DMA 阻尼讯号，mv；f 为 DMA 共振频率，Hz；C 为体系常数，约为 0.25 Hz^2/mv。

或者损耗模量 $$E'=Etg\delta \qquad (4.1\text{-}49)$$

DMA 的主要应用有下列几个方面：测定工程材料和复合材料的刚性；热固性材料和半固化材料的固化和成型性能；与黏弹性损耗有关的抗冲击性能；与阻尼性能有关的振动损耗或噪音抑制；低能量相变的检测；检测黏滞阻尼产生的热量。

DMA 在检测二级相变方面是所有热分析技术中最灵敏的，即在 DSC 或 TMA 对玻璃态转变或其他二级松弛过程测不出时，用 DMA 进行检测特别有效。

1.3.4 热分析技术的应用

通过物质在加热过程中出现的各种热效应，如脱水、固态相变、熔化、凝固、分解、氧化、聚合等过程中产生放热或吸热效应来进行物质鉴定，了解物质在不同温度的热量、质量等变化规律是非常重要的材料研究手段。例如，陶瓷材料的主要原料来自天然矿物，在陶瓷工业生产中，对这些天然矿物原料的鉴定，以及了解它们在加热过程中的变化是十分重要的。应用热分析方法可帮助确定各种原料配入量和制订烧成制度。作为可塑原料的黏土，常常由多种矿物组成，各种矿物的可塑性能不同，且在陶瓷中的作用也有所区别。经差热分析可确定黏土中矿物的组成，如多水高岭石在100℃左右脱去层间吸附水、在130℃左右脱去结晶水，在500～600℃之间脱去结构水而吸热并失重，分别产生吸热峰和失重曲线的变化。蒙脱石于100～350℃之间失去层间吸附水，600～650℃左右失去结构水，也分别吸热而产生吸热峰和失重曲线的变化。在黏土中常含有石英，加热过程中在573℃产生晶型转变而出现尖小的吸热峰等。

在金属材料研究中，热分析方法也有广泛的用途。例如，淬火钢在回火过程中各阶段组织转变的热效应不同，可通过对其比热容的测定，研究各转变阶段的情况。图 4.1-18 是用撒克司法测定含 w（C）＝0.74%钢回火时的比热容曲线。由图中曲线 1 可见若无组织转变，比热容应直线变化。由于加热过程发生组织转变，在不同温度区间产生三种不同热效应。其中热效应Ⅰ对应于淬火马氏体转变为回火马氏体，此时马氏体正方度减小，并从固溶体中析出 ε 碳化物相；热效应Ⅱ由残余奥氏体分解引起，即残余奥氏体转变为回火马氏体并析出碳化铁；热效应Ⅲ由碳化铁转变为渗碳体及位错大量减少引起。

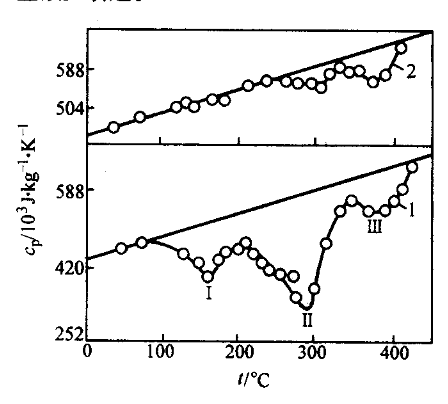


图 4.1-18 w（C）＝0.74%的碳钢淬火后加热时的比热容曲线

1—淬火态样品；2—250℃回火 2 h 的样品

预先将试样在 250℃回火 2 h，使残余奥氏体发生分解，再用上述方法测量比热容，则得图 4.1-18 所示的比热容曲线 2 曲线上，热效应Ⅰ已完全消失，表明马氏体已转变为回火马氏体。热效应Ⅱ显著减少，意味着 250℃回火已使部分残余奥氏体产生分解，尚未分解的继续分解为铁素体和碳化铁。与曲线 1 相同的热效应Ⅲ表明，250℃回火对碳化铁转变为渗碳体不产生影响。

2　热传导

2.1　材料传导的基础知识

当固体材料一端的温度比另一端高时，热量就会从热端自动地传向冷端，这个现象称为热传导。假如固体材料垂直于 x 轴方向的截面积为 ΔS，沿 x 轴方向材料内的温度变化率为 dT/dx，在 Δt 时间内沿 x 轴正方向传过 ΔS 截面上的热量为 ΔQ，则实验指出，对于各向同性的物质具有如下的关系式：

$$\Delta Q = -\lambda \frac{dT}{dx}\Delta S\Delta t \tag{4.1-50}$$

式中 λ 称为热导率（或导热系数），指在一定的温度梯度下，单位时间内通过单位垂直面积的热量，它的单位为 W/(m·K) 或 J/(m·s·K)。式中负号表示传递的热量 ΔQ 与温度梯度 dT/dx 具有相反的符号，即 $dT/dx < 0$，$\Delta Q > 0$，热量沿 x 轴正方向传递；$dT/dx > 0$ 时，$\Delta Q < 0$，热量沿 x 轴负方向进行传递。

热导率 λ 的物理意义是指单位温度梯度下，单位时间内通过单位垂直面积的热量，式（4.1-50）也称作傅里叶定律，它只适用于稳定传热的条件下，即传热过程中，材料在 x 方向上各处的温度 T 是恒定的，与时间无关，即 $\Delta Q/\Delta t$ 是一个常数。

2.2　材料导热的基本理论

气体的传热是依靠分子的碰撞来实现的，在固体中构成晶体的质点都处在一定位置上，相互间有一恒定的距离，质点只能在平衡位置附近作微振动，而不能像气体分子那样杂乱地自由运动，所以也不能像气体那样依靠质点间的直接碰撞来传递热能。固体中的导热主要是由晶格振动的格波和自由电子的运动来实现。在金属中由于有大量的自由电子，而且电子的质量很轻，所以能迅速地实现热量的传递，因此金属一般都具有较大的热导率（晶格振动对金属导热也有贡献，只是相比起来是次要的），但在无机非金属晶体如一般离子晶体的晶格中，自由电子极少，所以晶格振动是它们的主要导热机构。

现假设晶格中一质点处于较高的温度状态下，热振动较强烈，而它的邻近质点所处的温度较低，热振动较弱。由于质点间存在相互作用力，振动较弱的质点在振动较强的质点的影响下，振动就会加剧，热振动能量也就增加，所以热量就能转移和传递，使整个晶体中热量会从温度较高处传向温度较低处，产生热传导现象。假如系统是热绝缘的，当然振动较强的质点，也要受到邻近振动较弱的质点的牵制，振动会减弱下来，使整个晶体最终趋于平衡状态。在上述的过程中可以看到热量是依靠晶格振动的格波来传递的。

2.2.1　声子和声子热导

温度不太高时，光频支的能量是很微弱的，因此在讨论热容时就忽略了它的影响。同样，在导热过程中，温度不太高时，主要也只是声频支格波有贡献。另外，还要引入一个"声子"的概念。

根据量子理论，一个谐振子的能量是不连续的，能量的变化不能取任意值，而只能是一个量子的整数倍。这也就是能量的量子化。一个量子所具有的能量为 $h\nu$（h 为普朗克常数，ν 是振动频率），而晶格振动中的能量同样也应该是量子化的。对于声频支格波来讲，它被看成是一种弹性波，类似在固体中传播的声波，因此，就把声频波的"量子"称为"声子"，它所具有的能量仍然应该是 $h\nu$。

声子概念的引入，对以下的讨论带来了很大的方便。当把格波的传播看成是质点——声子的运动以后，就可把格波与物质的相互作用，理解为声子和物质的碰撞，把格波在晶体中传播时遇到的散射，看作是声子同晶体中质点的碰撞，把理想晶体中热阻的来源，看成是声子同声子的碰撞。也正因为如此，可以设想用气体中热传导的概念来处理声子热传导问题，因为气体热传导是气体分子（质点）碰撞的结果，晶体热传导是声子碰撞的结果，它们的热导率也就应该具有相同形式的数学表达式。

根据气体分子运动理论，理想气体的导热公式为：

$$\lambda = \frac{1}{3}C\bar{v}l \tag{4.1-51}$$

式中，C 为气体体积热容；$\bar{v}$ 为气体分子平均速度；l 为气体分子平均自由程。

对于晶体就可以看成：C 是声子的热容，$\bar{v}$ 是声子的速度，l 是声子的平均自由程。对于声频支来讲，声子的速度可以看作是仅与晶体的密度 ρ 和弹性力学性质有关，与角频率 ν 无关。但是热容 C 和自由程 l 都是声子振动频率 ν 的函数。所以固体热导率的普遍形式可写成：

$$\lambda = \frac{1}{3}\int C(\nu)vl(\nu)d\nu \tag{4.1-52}$$

对于声子的平均自由程 l 还要作些说明：如果把晶格热振动看成是严格的线性振动，则晶格上各质点是按各自频率独立地做简谐振动，也就是说格波间没有相互作用，各种频率声子间不相互干扰，没有声子同声子碰撞，没有能量转移，声子在晶格中是畅通无阻的，晶体中的热阻也应该为零（仅在到达晶体表面时受边界效应的影响），这样热量就以声子的速度（声波的速度）在晶体中得到传递，然而这与实验结果是不符合的。实际上在很多晶体中热量传递是很迟缓的，这就是因为晶格热振动并非是线性的，格波间有一定的耦合作用，声子间会产生碰撞，这样使声子的平均自由程 l 减小。格波间相互作用愈大，也就是声子间碰撞几率愈大，相应的平均自由程愈小，热导率也就愈低，因此这种声子间碰撞引起的散射是晶体中热阻的主要来源。

另外晶体中的各种缺陷、杂质以及晶粒界面都会引起格波的散射，也等效于声子平均自由程的减小而降低热导率。

2.2.2　光子热导

固体中除了声子热传导外，还有光子的热传导作用。这是因为固体中分子、原子和电子的振动、转动等运动状态的改变，会辐射出频率较高的电磁波。这类电磁波覆盖了较宽的频谱，但是其中具有较强热效应的是波长在 0.4～40 μm 间的可见光与部分红外光的区域，这部分辐射线也就称为热射线，热射线的传递过程也就称为热辐射。由于它们都在光频范围内，所以在讨论它们的导热过程时，可以看作是光子的导热过程。

在温度不太高时，固体中电磁辐射能很微弱，但是在高温时，它的效应就明显了，因为它们的辐射能量与温度的四次方成比例，例如在温度 T 时黑体单位容积的辐射能 E_T 为：

$$E_T = 4\sigma n^3 T^4/v_c \tag{4.1-53}$$

式中，σ 为斯蒂芬-波尔兹曼常数；n 为折射率；v_c 为光速。

由于辐射传热中体积热容 C_R 相当于提高辐射温度所需的能量：

$$C_R = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{16\sigma n^3 T^3}{v_c} \tag{4.1-54}$$

同时辐射线在介质中速度 $v_r = v_c/n$，以式（4.1-54）代入式（4.1-51）可得到辐射能的传导率 λ_r：

$$\lambda_r = \frac{16}{3}\sigma n^2 T^3 l_r \tag{4.1-55}$$

此处 l_r 是辐射线光子的平均自由程。

实际上对于光子传导的 C_R 和平均自由程 l_r 都依赖于频



率，所以更一般的形式仍应是式（4.1-52）的形式。

对于介质中辐射传热过程可以定性地解释为：任何温度上的物体既能辐射出一定频率范围的射线，同样也能吸收由外界而来的类似射线，在热的稳定状态（平衡状态）时，介质中任一体积元平均辐射的能量与平均吸收的能量是相等的。而当介质中存在温度梯度时，在两相邻体积间温度高的体积元辐射的能量大，而吸收到的能量较小。温度变低的体积元情况正相反，吸收的能量大于辐射的能量。因此产生能量的转移，以致整个介质中热量会从高温处向低温处传递。λ_r 就描述了介质中这种辐射能的传递能力，它极关键地取决于辐射能传播过程中光子的平均自由程 l_r。对于辐射线是透明的介质，热阻很小，l_r 较大。对于辐射线不透明的介质，l_r 就很小。对于完全不透明的介质，$l_r=0$，在这种介质中辐射传热可以忽略。一般单晶和玻璃，对于热射线是比较透明的，因此在 800～1 300 K 左右辐射传热已很明显。而大多数烧结陶瓷材料是半透明或透明度很差，要比单晶、玻璃小得多，因此对于一些耐火氧化物在 1 800 K 高温下，辐射传热才明显地起作用。

2.2.3 影响导热的因素

由于在固体材料中热传导机构和过程是很复杂的，对于热导率的定量分析显得十分困难，因此下面对影响热导率的一些主要因素进行定性地讨论。

（1）温度的影响

由式（4.1-51）可知，在以声子导热为主的温度区间，决定热导率的因素有材料的热容 C、声子的平均速度 $\bar{v}$、自由程 l。其中 $\bar{v}$ 通常可看作常数，只有在温度较高时，由于介质的结构松弛和蠕变，使介质的弹性模量迅速下降，才使 $\bar{v}$ 减小，如对一些多晶氧化物测得在温度高于 1 000～1 300 K 时就出现这一效应。热容 C 与温度的关系是已经知道的，在低温下它与 T^3 成比例，在超过德拜温度以后的较高温度上趋于一恒定值。声子平均自由程 l 随温度的变化，类似于气体分子运动中的情况，随着温度升高 l 值降低。实验指出，l 值随温度的变化规律是：低温下 l 值的上限为晶粒的线度，高温下 l 值的下限为晶格间距。不同组成的材料，具体的变化速率不一，但随温度升高 l 减小的规律一致。

图 4.1-19 是氧化铝的热导率与温度的关系曲线，在很低温度时声子的平均自由程 l 增大到晶粒的大小（此时边界效应是主要的），达到了上限，因此 l 值基本上无多大变化，

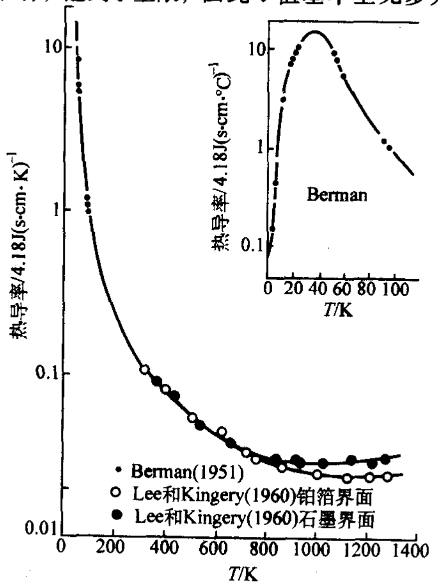


图 4.1-19 Al_2O_3 单晶的热导率与温度的关系

而热容 C_V 在低温下与温度的三次方成正比，因此 λ 也近似与 T^3 成比例地变化。随着温度的升高，λ 迅速增大，然而随着温度继续升高，l 值要减小，C_V 随 T 的变化也不再与 T^3 成比例，而要逐渐缓和，并在德拜温度以后，C_V 趋于一恒定值，而 l 值因温度升高而减小，成了主要因素，因此 λ 随温度升高而迅速减小，这样在某个低温处（～40 K）λ 值出现了极大值。更高温度后，由于 C_V 已基本上无变化，l 值也逐渐趋于它的下限，所以温度的变化又变得缓和了。在达到 1 600 K 的高温后 λ 值又有少许回升，这就是高温辐射传热带来的影响。高温会使金属的迁移率和热导率降低，但是高温也将增加电子的能量，使热量得以通过点阵运动被传导，故金属的热导率往往先随温度升高而降低，保持恒定或稍有下降后稍许上升。

（2）晶体结构的影响

声子传导与晶格振动的非谐性有关，晶体结构愈复杂，晶格振动的非谐性程度愈大，格波受到的散射愈大，因此声子平均自由程较小，热导率较低。例如镁铝尖晶石的热导率比 Al_2O_3 和 MgO 的热导率都低。莫来石的结构更复杂，所以热导率比尖晶石还低得多。对于非等轴晶系的晶体，热导率也存在着各向异性的性质。例如石英、金红石、石墨等都是在膨胀系数低的方向热导率最大。温度升高时不同方向的热导率差异趋于减小，这是因为当温度升高，晶体的结构总是趋于更高的对称性。

对于同一种物质，多晶体的热导率总是比单晶小，图 4.1-20 表示了几种无机材料单晶和多晶体热导率与温度的关系。由于多晶体中晶粒尺寸小、晶界多、缺陷多、晶界处杂质多，声子更易受到散射，它的平均自由程就要小得多，所以热导率就小。另外还可以看到低温多晶的热导率是与单晶的平均热导率相一致的，而随着温度升高，差异就迅速变大，这也说明了晶界、缺陷、杂质等在较高温度时对声子传导有更大的阻碍作用，同时单晶在温度升高后比多晶在光子传导方面有更明显的效应。

通常玻璃的热导率较小，而随着温度升高，热导率稍有增大，这是因为玻璃仅存在近程有序性，可以近似地把它看成是晶粒很小（接近晶格间距）的晶体来讨论，因此它的声子平均自由程就近似为一常数，即等于晶格间距，而这个数值是晶体中声子平均自由程的下限（晶体和玻璃态的热容值是相差不大的），所以热导率就较小。图 4.1-21 表示石英和石英玻璃的热导率对于温度的变化，石英玻璃的热导率可以比石英晶体低三个数量级。

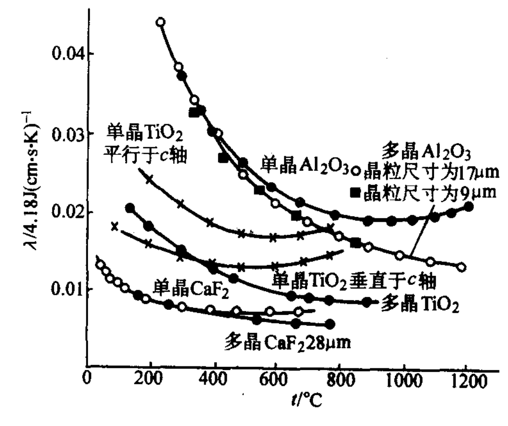


图 4.1-20 几种无机材料热导率与温度的关系

（3）化学组成的影响

不同组成的晶体，热导率往往有很大的差异。这是因为构成晶体质点的大小、性质不同，它们的晶格振动状态不

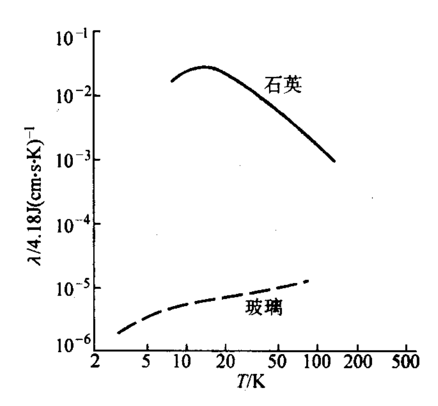


图 4.1-21　石英与石英玻璃热导率与温度关系

同，传导热量的能力也就不同。一般说来，组成元素的原子量愈小、晶体的密度愈小、杨氏模量愈大、德拜温度愈高的，其热导率愈大，这样轻元素的固体或有大的结合能的固体热导率较大。如金刚石的 $\lambda=1.7\times10^{-2}$ W/（m·K）；而较重的硅、锗的热导率则分别为 1.0×10^{-2} W/（m·K）和 0.5×10^{-2} W/（m·K）。

图 4.1-22 表示出某些氧化物和碳化物中阳离子的原子量与热导率的关系。可以看到，凡是阳离子的原子量较小的，即与氧或碳的原子量相近的氧化物和碳化物，其热导率比阳离子原子量较大的要大些，因此在氧化物陶瓷中 BeO 具有最大的热导率。

晶体中存在的各种缺陷和杂质，会导致声子的散射，降低声子的平均自由程，使热导率变小。固溶体的形成同样也降低热导率，同时取代元素的质量、大小，与原来基质元素相差愈大，以及取代后结合力方面改变愈大，则对热导率的影响愈大，这种影响在低温时随着温度的升高而加剧，但当温度大约比德拜温度的一半更高时，开始与温度无关。这是因为极低温度下声子传导的平均波长远大于点缺陷的线度，所以并不引起散射。随着温度升高平均波长减小，散射增加，在接近点缺陷线度后散射达到了最大值，此后温度再升高，散射已无多少变化，而变成与温度无关了。

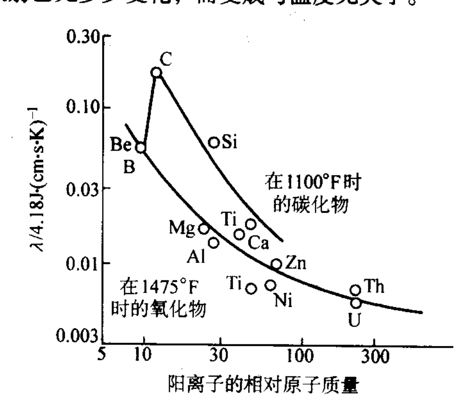


图 4.1-22　氧化物和碳化物中阳离子的原子量与热导率的关系

图 4.1-23 表示了 MgO-NiO 固溶体在不同温度下与组成的关系。可以看到在杂质浓度很低时，杂质效应是十分显著的，所以在接近纯 MgO 或纯 NiO 处，杂质含量稍有增加，λ 值迅速下降，随着杂质含量的不断增加，杂质效应也不断缓和。另外从图中可以看到杂质效应在 473 K 的情况下比 1 273 K要强，倘是在低于室温下，杂质效应会强烈得多。

(4) 复相材料的热导率

一些材料如陶瓷，常见的典型微观结构类型是有一分散相均匀地分散在一连续相中，例如晶相分散在连续的玻璃相中。对于这些类型的陶瓷材料的热导率可按下式计算：

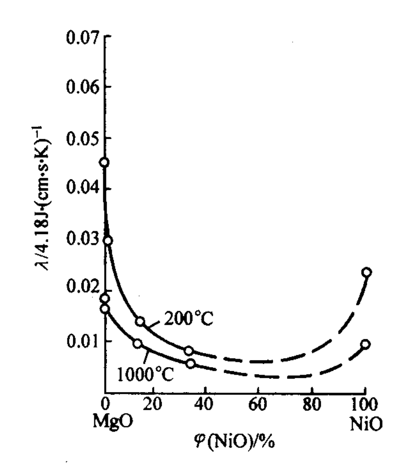


图 4.1-23　MgO-NiO 系固溶体的热导率

$$\lambda=\lambda_c\times\frac{1+2\varphi_d\left(1-\frac{\lambda_c}{\lambda_d}\right)\bigg/\left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_d}+1\right)}{1-\varphi_d\left(1-\frac{\lambda_c}{\lambda_d}\right)\bigg/\left(\frac{2\lambda_c}{\lambda_d}+1\right)}\qquad(4.1\text{-}56)$$

式中，λ_c 为连续相物质的热导率；λ_d 为分散相物质的热导率；φ_d 为分散相的体积分数。

图 4.1-24 表示了 MgO-Mg_2SiO_4 系统实测的热导率曲线（粗实线），其中细实线是按式（4.1-56）的计算值。可以看到在含 MgO 或 Mg_2SiO_4 含量较高的两端，计算值与实验值是很吻合的，这是由于在 MgO 含量高于 80%或 Mg_2SiO_4 含量高于 60%时，它们都成为连续相，而在这两者的中间组成时，连续相和分散相的区别就不明确了。这种结构上的过渡状态，反映到热导率的变化曲线上也是过渡状态，所以实际曲线呈 S 形。

在无机材料中，一般玻璃相是连续相，因此，普通的瓷和黏土制品的热导率与其中所含的晶相和玻璃相的热导率相比较则更接近于其中玻璃相的热导率。

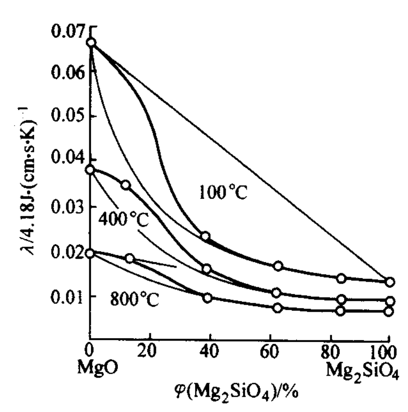


图 4.1-24　两相镁质材料的热导率与组成的关系

(5) 气孔的影响

无机材料常含有一定量的气孔，气孔对热导率的影响是复杂的。一般在温度不是很高，而且气孔率也不大，气孔尺寸很小，又均匀地分散在陶瓷介质时，这样的气孔就可看作为一分散相。陶瓷材料的热导率仍然可以按式（4.1-56）计算，只是因为气孔的热导率很小，与固体的热导率相比可近似看作为零，因此可得到：

$$\lambda=\lambda_S(1-P)\qquad(4.1\text{-}57)$$

式中，λ_S 为固相的热导率；P 为气孔的体积分数。

图 4.1-25 表示了不同气孔率（孔径相似）时 Al_2O_3 的热导率对温度的关系曲线，可以看到随着气孔率的增大，热导

率按比例减小。对于热射线高度透明的材料，它们的光子传导效应是较大的，但是在有微小气孔存在时，由于气孔与固体间折射率有很大的差异，使这些微气孔形成了散射中心，导致透明度强烈降低，往往仅有0.5%气孔率的微气孔存在，从而显著地降低射线的传播，这样光子自由程显著减小，因此大多数烧结陶瓷材料的光子传导率要比单晶和玻璃小1～3数量级。因此烧结材料的光子传导效应，只有在很高温度上（>1 800 K）才是重要的。但少量大的气孔对透明度影响就小，而且当气孔尺寸增大时，气孔内气体会因对流而加强传热，当温度升高时，热辐射的作用也增强，且与气孔的大小和温度的三次方成比例。而这一效应在温度较高时，随温度升高迅速加剧，这样气孔对热导率的贡献就不可忽略，式（4.1-57）也就不再适用。

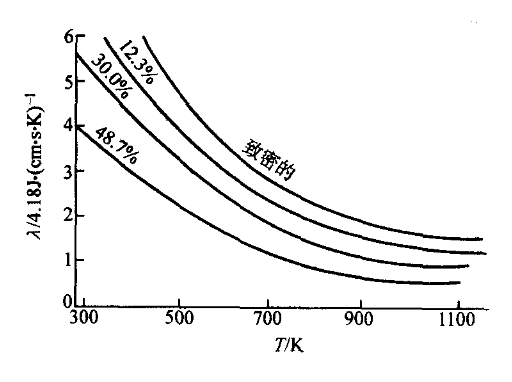


图4.1-25 气孔率对 Al_2O_3 瓷热导率的影响

对于粉末和纤维材料，其热导率比烧结状态时又低得多，这是因为在其间气孔是形成了连续相，因此材料的热导率就在很大程度上受气孔相的热导率所影响。这也是通常粉末、多孔和纤维类材料能有良好的绝缘性能的原因。

对于一些具有显著的各向异性的材料和膨胀系数相差较大的多相复合物中，由于存在较大的内应力，以致会形成微裂纹，气孔以扁平微裂纹出现并沿着晶界发展，使热流受到严重的阻碍，这样即使是在总气孔率很小的情况下，也使材料的热导率有明显的减小。对于复合材料实验测定值也就比按式（4.1-57）计算值要小。对于金属和合金，由于价带和导带间不存在能隙，电子对热能传导的贡献是支配因素，但点阵缺陷、微观结构和加工过程均影响材料的热导率。因此，冷加工金属、固溶强化金属和两相合金比无缺陷材料具有较低的导热率。

2.3 导热系数的测量

（1）测量方法的分类

从18世纪中叶由 Benjamin Franklin 开始对固体的导热能力进行实验研究以来，已经历了200多年。其间发展了多种多样测量物质导热系数的方法，经美国普渡大学（Purdue University）热物性资料和数据分析中心 CINDAS（Center of Information and Numerical Data Analysis and Synthesis）的前身热物理性质研究中心 TPRC（Thermophysical Properties Resarch Center）分析归纳为若干类别。其归纳方法不外乎从以下几个方面进行。

1）根据导热过程的宏观机理区分　有两大类别，即稳态法和非稳态法。稳态法指的是待测试样上温度分布达到稳定后进行的实验测量，其分析的出发点是稳态的导热微分方程，能直接测得导热系数。这种方法的特点是实验公式简单，实验时间长，需要测量导热量（直接或间接地）和若干点的温度。非稳态法指的是实验测量过程中试样温度随时间变化，其分析的出发点是不稳定导热微分方程，常常只能直接测得导温系数，间接算得导热系数。这种方法的特点是，实验公式常不如稳态法那样简单、直观，实验时间短，需要测量试样上若干点的温度随时间变化的规律，一般不必测量导热量。

2）根据导热热流在试样上的流向来区分　例如圆柱试样，按热流是沿轴向，还是径向流过试样，就区分为纵向热流法和径向热流法。

3）根据试样的形状区分　例如有平板法、圆柱体法、圆球法、同心球法、矩形棒法等。

4）根据热流与时间的函数关系区分　这属于非稳态法的范围，热流可以是周期性的，称为周期热流法，瞬态加热的称为瞬态热流法等。

5）根据是否直接测量热流量来区分　稳态法中把直接测量热流量的称为绝对法，通过测量参比样品的温度梯度间接确定热流量的称为比较法。

还可以有很多细致的分法，在此不再一一列举。但是根据以上关于分类的简述，人们可以很方便地从名称中判断出方程的导热机理、热源和试样的形式等。

（2）标准参考材料

在比较各类测试方法的优劣和各种装置的可靠性和准确性时，标准参考材料是重要的。也就是说，它们的优劣和可靠程度，是由其对标准材料制备的标准样品的测试结果与公认数据的对比来判断的。标准参考材料是选用那些成分及工艺过程确定，能够精确复制，导热系数稳定并已经有公认测定值的材料。它不是单种物质而是一个系列，以适应不同数量范围的导热系数和不同温度范围的参比。要保持导热系数稳定，标准参考还必须具备一些专门的性能，例如均质、各向同性、在不同炉内气氛（空气、惰性气体或真空中）和不同温度下循环性能稳定。此外还得便于加工，价格便宜。

作为低导热系数非金属材料的标准参考材料一般选用 α-Al_2O_3。具体要求是：纯度为99.5%，全部是 α 相，致密度为98%。

作为高导热系数金属材料的标准参考材料，选用阿姆可（Armco）工业纯铁。其要求是纯度为 99.998^+ %，经充分退火，残余电阻率 $\rho_0 = 0.032\ 3\ \mu\Omega\cdot\text{cm}$。以上两种标准参考材料的 λ 值已在美国 TPR 汇编的热物性手册第一、二卷中给出。

对于中等导热系数的合金，可选用 1Cr18Ni19Ti 作为标准参考材料。

（3）稳态法

稳态法是在试样达到热稳定后，通过测量流过试样的热量、温度梯度等确定试样材料的导热系数的一种方法。常用一维热流稳态法，可导得其基本测试公式为：

$$\lambda = B\frac{Q}{\Delta T} \tag{4.1-58}$$

式中，Q 为单位时间流过试样的热量；ΔT 为试样的两个边界的温度差；B 为仪器常数。

试样最常用的开头是圆柱体形。一维稳态热流法，物理模型简单，数学表达式准确，但要控制热损、保证一维流的实现，在实验装置上要下功夫。一维热流法又分为纵向热流法和径向热流法。

1）纵向热流法　在纵向热流法中，通过实验装置的设计使热流只是沿着棒状或盘状试样的轴向流动，试样侧向的换热量（热损失或吸热）很小以至可以忽略时，在稳态条件其导热系数计算式由式（4.1-58）中 $B = \Delta x / A$ 算出，Δx 是 T_1、T_2 与热流垂直平面间的距离；A 是垂直于热流向的横截面积。纵向热流法据热流 Q 的测定方法不同，又分为绝对法和比较法，以下分别加以讨论。

① 绝对法

a. 圆棒体法　试样是等截面的棒状体，棒的一端处于温度恒定的热源中，另一端则在温度恒定的冷源中。这样就有恒定的热流沿棒轴从热源流向冷源。测出试样中单位时间内流过的热量及在试样的两个横截面上测出温度、距离以及横截面积即可得到导热系数。实验原理如图4.1-26所示。

这种棒体法适用于像氧化铍那样的高导热系数的材料，其温度范围除非常高以外均适用。在测量温度较低时热损失可以忽略，因为通常测量在真空环境中进行，气体的导热、对流换热可以忽略，低温下辐射热交换可以不计。当温度较高时，为防止辐射热损失需要加辐射热屏蔽和可控的热保护用的加热器，使之具有与试样上类似的温度分布。试样的热端一般用电加热器，低温端常是水流卡计，既起冷源作用，也可以量出热流率 Q。温度多数用热电偶测量。有热屏蔽和保护加热器的如图4.1-27所示。

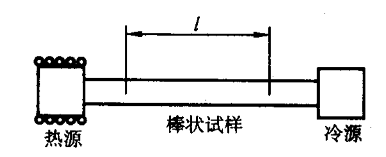


图4.1-26　纵向热流法（棒状试样）的实验原理

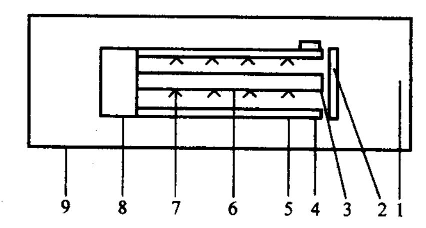


图4.1-27　纵向热流法（棒状试样）带保护加热器的实验装置原理
1—炉内气氛；2—热源背面补偿；3—热端热源；
4—热端侧面补偿；5—试样侧面保护；6—棒状试样；
7—热补偿信号温差热电偶；8—冷池；9—装置外壳

b. 平板（或圆盘）法　方法原理和公式与棒体法相同，只是试样的长宽比很小而呈板状，适用于导热性能差的材料或隔热材料的导热系数测量。试样的宽度可以从几厘米直至几十厘米。其热流率可以用加热端的电功率测定，也可以用冷端的水流卡计测定。温度通常用热电偶测量，可以插入、埋入试样测试凹槽中。为防止热损失，一般都装有保护加热器。测试时，对于宽度大的试样仅取中心一部分小面积为测试面积。

平板法是测量隔热材料的最为理想而准确的方法，目前我国已逐渐建立了统一的测试标准及标准参考材料。

② 比较法　用这种方法测量时，把已知导热系数的参考试样和待测试样串联在一起，使得通过参考试样的热流率和待测试样的相同，那么待测试样的导热系数就由下式给出

$$\lambda = \lambda_r \frac{\left(\dfrac{\Delta T}{\Delta X}\right)_r}{\left(\dfrac{\Delta T}{\Delta X}\right)} \tag{4.1-59}$$

带角标 r 的表示参考样品，这样就不必测量热流率了。这种测试方法从实验装置看，困难在于安排和匹配热保护加热器。另外参考试样的导热系数必须与待测试样匹配才能保证测量的准确度。自然，参考试样的导热系数的准确度是直接影响比较法的准确度的。

由试样形状和长宽比不同，该法也可区分为棒体法、平板法或圆盘法。

由于热损失总是不可避免的，所以很难保证温度梯度是垂直于试样的横截面方向，这样就会引起原理性误差。这种情况在高温时更为严重。为此要维持一维热流，保证各横截面是等温面，就不得不在实验装置中增加许多热补偿源。例如，作为标准方法之一的一维稳态热流圆平板法，不仅在热源的背面、热源的侧面增加了两个补偿热源，通过自动调节补偿热源的加热功率，使主热源的背面、侧面热损为零，而且在试样外侧装有保护环试样，保护环试样由热源侧面补助热源提供一维热流，以此形成试样外侧的热保护。

为了减少热补偿装置的麻烦，用试样将热源包住的方法比较可取。为此设计出双平板法和径向热流法。

双平板法仍然属于一维热流法，只是用两个同样的试样，将主热源夹于其中。这样主热源在有周边热补偿条件下，热量将只流过夹住热源的两面试样，若试样的另一低温面条件也相同，则可以看作热流是平等地分给两试样。因而该方法的装置和测试都得以简化。

2) 径向热流法　在径向热流法中，通过实验装置的设计使热流沿着圆柱体（或圆球体）试样的半径方向流动，这样试样的热损失除引线部之外可以不用考虑。根据试样的几何形状，可以区分为圆柱体法、圆球法、同心圆球法和同心圆柱体法。按是否测量热流率还可以区分为绝对法和比较法两类。

① 绝对法

a. 圆柱体法　其实验装置原理如图4.1-28所示。

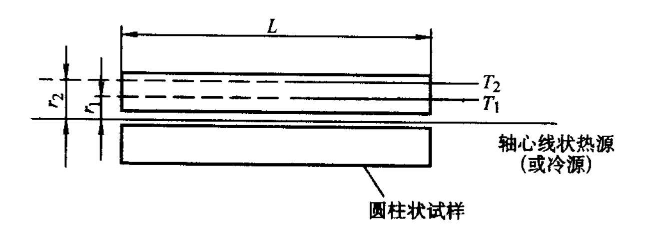


图4.1-28　径向热流法（圆柱体试样）的实验装置原理

圆柱体法的试样是一个具有中心圆孔的圆柱体，孔内放置加热器或冷源，这就决定了热流方向是径向朝外还是朝里。当圆柱体足够长（$L/2r_2$ 足够大），则可认为是无限长圆柱体（通常都是这么安排的）。那么，由导热方程可以得到式（4.1-59）中 $B=\ln(r_2/r_1)/2\pi l$，于是有实验计算式

$$\lambda = \frac{Q\ln(r_2/r_1)}{2\pi l(T_1 - T_2)} \tag{4.1-60}$$

应该说明，Q 是指中间测试区域（l 范围内）的热流率，而不是沿试样全长 L 的平均热流率，以减少有限长试样端部热损的影响。试样要做到长径比足够大常常有困难，此时需要加端部保护加热器以消除端部热损影响。用这类方法曾对Armco纯铁作过高温下导热系数的测量。也有对这类金属试样高频感应加热其表面，形成向内的径向热流来作导热系数测量的。

b. 圆球法　该法中，加热器处在圆球体试样的中心，热量向外径向传导，没有热损存在，导热系数可以严格地按下式计算

$$\lambda = \frac{Q(1/r_1 - 1/r_2)}{4\pi(T_1 - T_2)} \tag{4.1-61}$$

但是这种方法存在许多实际困难，例如要制备圆球形试样以及能放在球体中心而向各方向提供均匀热流的加热器；要在试样的等温球面上固定热偶等等。

c. 同心圆球法和同心圆柱体法　同心圆球法和同心圆柱体法主要是用来测量粉末、纤维、土壤和其他松散材料的导热系数。测试时，把待测样品装填在两个同心球壳（或同心圆柱壳）之间的空腔中，在里面的球壳（或圆柱壳）内放置加热器，装置应做得使内球面（或圆柱面）为均匀的等温



面。对于同心圆柱体法，常在其端部加热防护，以减少端部热损影响。

② 比较法 该法应用在特定场合，如待测样品属放射性材料，则在待测材料的圆柱体样品外包裹一个同心圆柱体的参考样品，中心仍设置加热器，用参考试样既取代了测量热流率，也抑制和阻挡了待测试样的放射性危害。试样的导热系数由下式确定：

$$\lambda = \lambda_r \frac{(T_3 - T_4)\ \ln(r_2/r_1)}{(T_1 - T_2)\ \ln(r_4/r_3)} \qquad (4.1\text{-}62)$$

式中，T_1、T_2 分别为待测试样半径为 r_1、r_2 处的温度；T_3、T_4 分别为参考试样半径为 r_3、r_4 处的温度；λ_r 为参考试样的导热系数。

以上列举了应用较为广泛的测量导热系数的稳态法，当然还有一些其他方法，例如热电法等，限于篇幅就不一一介绍了。

(4) 非稳态法

非稳态法用的是非稳态导热微分方程，测量的量是测试随时间的变化关系，得到的是热扩散率。但利用材料的已知比热容，可以求得导热系数。近年来，因测量技术的进步，非稳态法由于测量时间短而得到大力发展。

直接用于导热系数测定的非稳态法主要有瞬态热丝法和探针法。

1) 瞬态热丝法 该方法是把一根细长的铂金丝埋在初温均匀的介质中，然后突然通电加热。设每单位长度的线加热器发出的热流率 $q = I^2R/l$ 恒定，介质为均质的无限体。据热传导微分方程，在导线表面 $r = r_0$ 处的温度 $T(r_0, \tau)$ 为：

$$T(r_0,\tau) - T_0 = \frac{2q\omega^2}{\pi^3\lambda}\int_0^{\infty}\frac{1-\exp\left(-\frac{a\tau}{r_0^2}u^2\right)}{u^3\Delta(u,\omega)}\mathrm{d}u \qquad (4.1\text{-}63)$$

式中，T_0 为初始的平衡温度；$\omega = 2\rho c_p/\rho_w c_{pw}$，是试样与热丝热容之比的2倍；$\Delta(u,\omega) = [uJ_0(u) - \omega J_1(u)]^2 + [uY_0(u) - uY_1(u)]^2$，其中 $Y_0(u)$，$Y_1(u)$ 为第二类贝塞尔的零阶、1阶函数；u 为积分变量，脚注 w 表示热丝。

当 r 足够大后，$\frac{r_0^2}{4a\tau} \leqslant 1$，上式指数积分可用级数展开的近似式表示：

$$T(r_0,\tau) - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda}\left\{-C - \ln\frac{r_0^2}{4a\tau} + \frac{r_0^2}{2a\tau}\left[1 - \left(1 - \frac{1}{\omega}\right)\ln\frac{r_0^2}{4a\tau} + C\right]\right\} + O\left[\left(\frac{r_0^2}{4a\tau}\right)^2\right] \qquad (4.1\text{-}64)$$

式中 C 为欧拉常数，$C = 0.577\ 2$。当加热铂丝直径仅 10～30 μm时，只要经 0.1 s 后 $r_0^2/2a\tau \to 0$，$O\left(\frac{r_0^2}{4a\tau}\right)^2$ 以上的小量也可以忽略，于是得

$$T(r_0,\tau) - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda}\left[\ln\frac{4a\tau}{r_0^2} - C\right] \qquad (4.1\text{-}65)$$

令过余温度 $\theta = T(r_0, \tau) - T_0$，于是由上式有

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}\ln\tau} = \frac{q}{4\pi\lambda}$$

即

$$\lambda = \frac{q}{4\pi}\frac{\mathrm{d}\ln\tau}{\mathrm{d}\theta} = \frac{I^2R}{4\pi l}\frac{\mathrm{d}\ln\tau}{\mathrm{d}\theta} \qquad (4.1\text{-}66)$$

式中，I 为线热源的电流；R 为铂丝电阻。R 实际上为温度的函数。

$$R(t) = R_0 + at + bt^2$$

式中，R_0 为测量段铂丝 0℃时的电阻；$a = 3.948\ 51 \times 10^{-3}$ ℃$^{-1}$；$b = -5.851 \times 10^{-7}$ ℃$^{-2}$。

当采用恒流源时，可通过测定铂丝测量段的电压变化 $\mathrm{d}V$ 来测定 $\mathrm{d}\theta$。目前，瞬态热丝法导热系数测定仪已能直接用数字显示测定结果。

在微机数据处理不具备条件时，为了避免温度－对数时间梯度的测试困难，采用了如图 4.1-29 所示的相对瞬态热丝法。线 A 浸在导热系数 λ_A 为已知的参考流体中，线 B 则浸在待测流体中，其导热系数称为 λ_B，它们分别是两个同样的惠斯顿电桥 C 和 D 的一臂电阻。在初始 $t = 0$ 时，合上开关 E，两线同时由电池 F 供电，引起温度变化，桥壁电阻值变化，经过很短时间后，其电阻随时间的对数变化，而在 $x - y$ 记录仪 G 上记下了 $U_y - U_x$ 曲线，其斜率 U_y/U_x 即代表 λ_A/λ_B，由此就得到了待测流体的导热系数。为了防止对流的影响，常在加热后很短的时间内（如 0.1～5 s）测量。这样，在良好的实验装置条件下，其不准确度可以抑制在 ±1%。

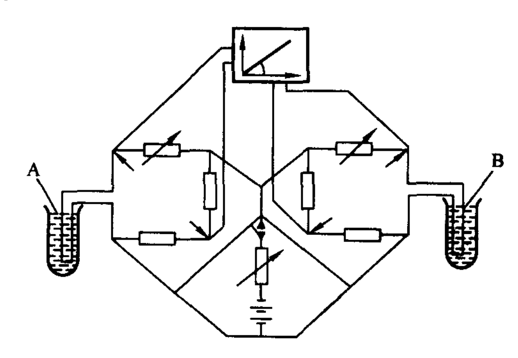


图 4.1-29 相对瞬态热丝法电路图

2) 热探针法 热探针法是一种适用于土壤或其他松散材料的导热系数的现场测定的方法。它的基本原理是一根半径为 r_0，长度为 l ($l \geqslant r_0$) 的金属探针插埋在土壤或松散材料之中，探针视为集中热容体，由探针内加热丝加热，探针的温升将与探针受到的加热功率，探针自身热容和探针周围材料的导热系数、比热容等热物性有关。在一定的加热功率被固定之后，测量探针的温升规律就能确定周围材料的热物性。

热探针法的定解问题的数学描述为：

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{a}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) \qquad (\tau > 0,\ r_0 < r < +\infty)\\
&T = T_i \qquad (\tau = 0)\\
&\begin{cases} T \equiv T_0 \\ C_0\dfrac{\partial T_0}{\partial \tau} = Q_0 + 2\pi\lambda r_0\left.\dfrac{\partial T}{\partial r}\right|_{r=r_0} \end{cases} \qquad (r = r_0)\\
&T = T_i \qquad (r \to \infty)
\end{aligned}\right\} \qquad (4.1\text{-}67)$$

式中，T_0 为探针温度；T 为试样温度；Q_0 为加热功效；λ 为试样的导热系数；T_i 为试样初始温度也是无穷远处的温度。

该问题的精确数学解类似于热丝法的数学解。热探针法与热丝法不同之处在于热探针的热容和半径都较大，一般不能简单将半径作无穷小处理。该定解问题的精确解中包含有一、二类贝塞耳函数，难以直接应用，实际往往将解表示为等温线诺谟图。

以上简要介绍了材料导热系数的测量方法，表 4.1-7 列举了某些材料在 27℃时的热导率。

表 4.1-7 某些材料在 27℃时的导热系数

材料	导热系数 /4.18 J·(cm·s·K)$^{-1}$	材料	导热系数 /4.18 J·(cm·s·K)$^{-1}$
Al	0.57	Fe	0.19
Cu	0.96	Mg	0.24

续表 4.1-7

材料	导热系数 /4.18 J·(cm·s·K)$^{-1}$	材料	导热系数 /4.18 J·(cm·s·K)$^{-1}$
Pb	0.084	Cu-Ni[w(Ni) = 30%]	0.12
Si	0.36		
Ti	0.052	Ar	0.000 043
W	0.41	C（石墨）	0.80
Zn	0.28	C（金刚石）	5.54
Zr	0.054	钠钙玻璃	0.002 3
1020 钢	0.24	透明氧化硅	0.003 2
铁氧体	0.18	耐热玻璃	0.003 0
渗碳体	0.12	耐火黏土	0.000 64
304 不锈钢	0.072	碳化硅	0.21
灰口铁	0.19	6，6-尼龙	0.29
3003 铝合金	0.67	聚乙烯	0.45
黄铜	0.53		

3 热膨胀性能

3.1 热膨胀的基本理论

固体材料热膨胀的本质是点阵结构间平均距离随温度的升高而增大。在晶格振动中曾近似地认为质点的热振动是简谐振动，温度的升高只能增大振幅，并不会改变平衡位置，因此质点间平均距离不会因温度升高而改变，热量变化不能改变晶体的大小和形状，也就不会有热膨胀。这样的结论显然是不正确的，造成这一错误的原因，是在晶格振动中相邻质点间的作用力，实际上是非线性的，即作用力并不简单地与位移成正比。

由图 4.1-30 可以看到，质点在平衡位置两侧时受力的情况并不对称，在质点平衡位置 r_0 的两侧，合力曲线的斜率是不等的，当 $r < r_0$ 时，曲线斜率较大；$r > r_0$ 时，斜率较小。所以 $r < r_0$ 时，斥力随位移增大得很快；$r > r_0$ 时，引力随位移的增大要慢些。在这样的受力情况下，质点振动时的平均位置就不在 r_0 处而要向右移动，因此相邻质点间

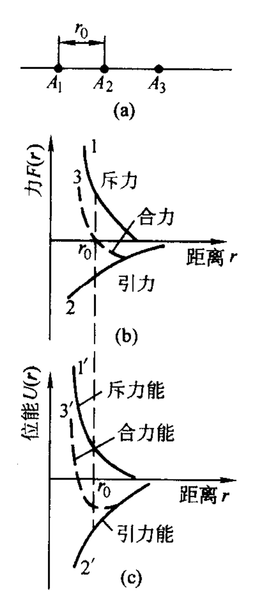


图 4.1-30 晶体中质点间引力-斥力曲线和位能曲线

平均距离增加，温度越高，振幅越大，质点在 r_0 两侧受力不对称情况越显著，平衡位置向右移动得越多，相邻质点间平均距离也就增加得越多，以致晶胞参数增大，晶体膨胀。

从位能曲线的非对称性同样可以得到较具体的解释。由图 4.1-31 作平行横轴的平行线 E_1、E_2……，则它们与横轴间距离分别代表了温度 T_1、T_2……下质点振动的总能量。当温度为 T_1 时，质点的振动位置相当于在 E_1 线的 ab 间变化，相应的位能是按 aAb 的曲线变化。位置在 A 时，即 $r = r_0$ 时位能最小，动能最大。在 $r = r_a$ 和 $r = r_b$ 时，动能为零，位能等于总能量。而 aA 和 Ab 的非对称性，使得平均位置不在 r_0 处，而是 $r = r_1$。当温度升高到 T_2 时，同理，平均位置移到了 $r = r_2$ 处，结果平均位置随温度的不同沿 AB 曲线变化，所以温度愈高，平均位置移得愈远，晶体就愈膨胀。

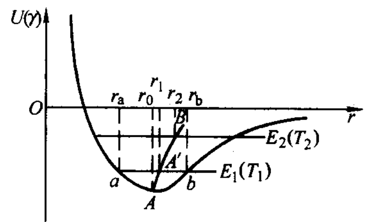


图 4.1-31 晶体中质点振动非对称性的示意图

以上所讨论的是导致热膨胀的主要原因。此外晶体中各种热缺陷的形成将造成局部晶格的畸变和膨胀，这虽然是次要的因素，但随温度升高热缺陷浓度按指数关系增加，所以在高温时这方面的影响对某些晶体来讲也就变得重要了。

(1) 热膨胀的概念

物体的体积或长度随温度升高而增大的现象称为热膨胀。假设物体原来的长度为 L_0，温度升高 Δt 后长度的增量为 ΔL，实验指出它们之间存在如下关系：

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \alpha \Delta t \tag{4.1-68}$$

α 称为线膨胀系数，也就是温度升高 1 K 时物体的相对伸长，因此物体在 t K 时的长度 L_t 为：

$$L_t = L_0 + \Delta L = L0(1 + \alpha\Delta t) \tag{4.1-69}$$

(2) 热膨胀系数

实际上固体材料的 α 值并不是一个常数，而是随温度的不同稍有变化，通常随温度升高而加大。无机非金属材料的线膨胀系数一般都不大，数量级约为 $10^{-5} \sim 10^{-6}/K$。

类似上述情况，物体体积随温度的增长可表示为：

$$V_t = V_0\ (1 + \beta\Delta t) \tag{4.1-70}$$

β 称为体膨胀系数，相当于温度升高 1 K 时物体体积的相对增大。

假如物体是立方体，则可以得到：

$$V_t = L_t^3 = L_0^3(1 + \alpha\Delta t)^3 = V_0(1 + \alpha\Delta t)^3 \tag{4.1-71}$$

由于 α 值很小，可略去 α^2 以上的高次项，则：

$$V_t = V_0\ (1 + 3\alpha\Delta t) \tag{4.1-72}$$

与 (4.1-70) 式比较，就有了如下的近似关系：

$$\beta = 3\alpha$$

对于各向异性的晶体，各晶轴方向的线膨胀系数不同，假如分别设为 α_a、α_b、α_c，则：

$V_t = L_{at} L_{bt} L_{ct} = L_{a0} L_{b0} L_{c0}(1 + \alpha_a\Delta t)(1 + \alpha_b\Delta t)(1 + \alpha_c\Delta t)$，同样忽略 α 二次方以上的项，得：

$$V_t = V_0[1 + (\alpha_a + \alpha_b + \alpha_c)\Delta t]$$

所以

$$\beta = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c \tag{4.1-73}$$

必须指出，由于膨胀系数实际上并不是一个恒定值，而是随温度发生变化，如图 4.1-32 所示。所以上述的 α、β 都



是在指定的温度范围 Δt 内的平均值的概念，因此与平均热容一样，应用时还要注意它适用的温度范围。它们的精确值应表达为：$\alpha=\partial L/(L\partial t),\beta=\partial V/(V\partial t)$。

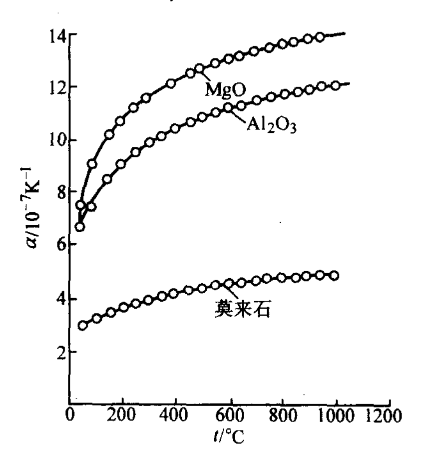


图 4.1-32 固体材料的膨胀系数与温度的关系

3.2 热膨胀系数与其他性能的关系

（1）热膨胀和结合能、熔点的关系

由于固体材料的热膨胀与晶体点阵中质点的位能性质有关，而质点的位能性质是由质点间的结合力特性所决定的。质点间结合力越强，则位阱深而狭，升高同样温度差 Δt，质点振幅增加得较少，故平均位置的位移量增加得较少，因此热膨胀系数较小。

一般晶体的结构类型相同时，结合能大的熔点也较高，所以通常熔点高的膨胀系数也小。根据实验还得出某些晶体热膨胀系数 α 与熔点 $T_{熔}$ 间的经验关系式：

$$\alpha=\frac{0.038}{T_{熔}}-7.0\times10^{-6} \quad (4.1\text{-}74)$$

（2）热膨胀和热容的关系

热膨胀是因为固体材料受热以后晶格振动加剧而引起的体积膨胀。而晶格振动的激化就是热运动能量的增大。升高单位温度时能量的增量也就是热容的定义。所以热膨胀系数显然与热容密切相关而有着相似的规律。图 4.1-33 表示 Al_2O_3 的热膨胀系数和热容对温度的关系曲线，可以看出这两条曲线近于平行，变化趋势相同，即两者的比值接近于恒值，其他的物质也有类似的规律。在 0 K 时 α 和 c 都趋于零。通常由于高温时有显著的热缺陷等原因，使 α 仍可以有一个连续的增加。

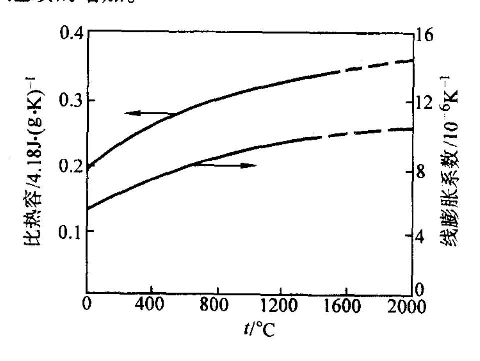


图 4.1-33 Al_2O_3 的热容、膨胀系数与温度关系

3.3 影响热膨胀性能的因素

各种材料热膨胀系数的差别主要取决于它的化学矿物组成。也就是说，材料的热膨胀系数主要与化学组成、结晶状态及其晶体结构和键强度等密切相关。键强度高的材料，如 SiC 具有低的热膨胀系数。对于组成相同的材料，由于结构不同，热膨胀系数也不同。通常结构紧密的晶体热膨胀系数都较大，而类似于无定形的玻璃，则往往有较小的热膨胀系数。例如多晶石英的热膨胀系数为 $12\times10^{-6}/K$，而无定形的石英玻璃则只有 $0.5\times10^{-6}/K$。对于氧离子紧密堆集结构的氧化物一般线膨胀系数较大，例如 MgO、Al_2O_3 等，这是由于氧离子紧密接触、相互热振动导致热膨胀系数增大之故。

对于非等轴晶系的晶体，各晶轴方向的膨胀系数不等，最显著的是层状结构材料，如石墨，因为层内有牢固的联系，而层间的联系要弱得多，所以垂直于 c 轴的层间膨胀系数为 $1\times10^{-6}/K$，而平行于 c 轴的膨胀系数达 $27\times10^{-6}/K$。在结构上高度各向异性的材料，其体膨胀系数都很小，可作为一种优良的抗热震材料（如堇青石）而得到广泛的应用。表 4.1-8～表 4.1-10 分别列出了某些材料的平均线膨胀系数和某些各向异性晶体的主膨胀系数。

表 4.1-8 几种无机材料的平均线膨胀系数

材料名称	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	材料名称	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$
Al_2O_3	8.8	石英玻璃	0.5
BeO	9.0	钠钙硅玻璃	9.0
MgO	13.5	电瓷	3.5～4.0
莫来石	5.3	刚玉瓷	5～5.5
尖晶石	7.6	硬质瓷	6
SiC	4.7	滑石瓷	7～9
ZrO_2	10.0	金红石瓷	7～8
TiC	7.4	钛酸钡瓷	10
B_4C	4.5	堇青石瓷	1.1～2.0
TiC 金属陶瓷	9.0	黏土质耐火砖	5.5

表 4.1-9 金属材料的平均线膨胀系数

金属	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	金属	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$	金属	$\alpha/10^{-6}K^{-1}$
Li	58	Ni	13.3	Sb	10.8
Be	10.97(293 K)	Cu	17.0	Te	17.0
B	8.0	Zn	38.7	Cs	97.0
Na	71.0	Ga	18.3	Ba	17～21(273～573 K)
Mg	27.3	Ge	6.0	Ta	6.57
Al	23.8	As	4.70(293 K)	W	4.4
Si	6.95	Rb	40.0	Re	12.45(293 K)
K	84.0	Zr	5.83	Os	5.7～6.6
Ca	20(273～573 K)	Nb	7.20	Ir99.5	8.42(293 K)
Ti99.94	8.40(293 K)	Mo99.95	5.09(273 K)	Pt	8.9
V99.8	8.70(293 K)	Rn	7.0	Au	14.0(273 K)
Cr99.95	5.60(273 K)	Rh	8.5	Hg	181.79(273 K)

表 4.1-10 某些各向异性晶体的主膨胀系数

晶体	主膨胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$ 垂直 c 轴	平行 c 轴	晶体	主膨胀系数 $\alpha/10^{-6}K^{-1}$ 垂直 c 轴	平行 c 轴
Al_2O_3(刚玉)	8.3	9.0	$CaCO_3$(方解石)	-6	25
Al_2TiO_5	-2.6	11.5	SiO_2(石英)	14	9
$3Al_2O_3\cdot2SiO_2$(莫来石)	4.5	5.7	$NaAlSi_3O_8$(钠长石)	4	13
TiO_2(金红石)	6.8	8.3	ZnO(红锌矿)	6	5
$ZrSiO_4$(锆英石)	3.7	6.2	C(石墨)	1	27

影响金属材料热膨胀系数的还有相变、合金成分和组织、晶体结构及钢中组成相。

材料发生相变时，其热膨胀系数也要变化。例如，纯金属同素异构转变时，点阵结构重排伴随着金属比容突变，导致线膨胀系数发生不连续变化，如图 4.1-34 所示。有序-无序转变时无体积突变，膨胀系数在相变温区仅出现拐折，如图 4.1-35 所示。金属与合金在接近居里点温度发生的磁性转变，其膨胀曲线会出现明显的膨胀峰。与正常膨胀曲线比较，具有明显的反常现象。其中镍和钴具有正膨胀峰，铁具有负膨胀峰。

组成合金的溶质元素对合金热膨胀有明显影响。由简单金属与非铁磁性金属组成的单相均匀固溶体合金的膨胀系数一般介于内组元膨胀系数之间，且随溶质原子浓度的变化呈直线式光滑曲线。如加入锰和锡使铁膨胀系数增大，而铬和钒都使铁的膨胀系数变小。

多相合金的膨胀系数仅取决于组成相性质和数量，介于各组成相膨胀系数之间，可近似按各相所占体积百分数，依混合定则粗略估算。钢的热膨胀特性取决于组成相特性，不同组成相的比容因晶体结构不同而不同，如马氏体比容大于奥氏体。奥氏体和马氏体的比容还随含碳量增加而增大。膨胀系数则以奥氏体为最高。

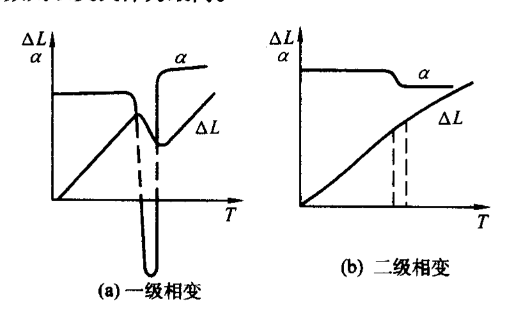


图 4.1-34　相变时 α、ΔL 与 T 的关系

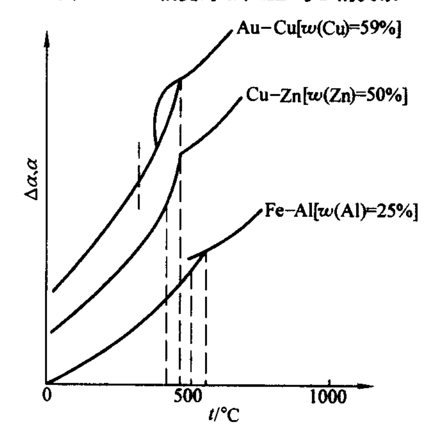


图 4.1-35　有序-无序转变的热膨胀曲线

钢中合金元素的影响则由其形成碳化物还是固溶于铁素体决定，后者使钢的热膨胀系数降低，前者则使其增大。

单晶或多晶体中存在的织构，使晶体在各晶向上原子排列密度有差异，导致热膨胀的各向异性，平行晶体主轴方向热膨胀系数较大，垂直方向值较小。

此外，膨胀系数还与物相内部的裂纹及点缺陷等有关。

3.4　热膨胀的测量方法及应用

(1) 热膨胀系数的测定

测定材料热膨胀系数的方法有很多，如光学膨胀仪法、电感式膨胀仪法和电容式膨胀仪法等。这里主要介绍测定粉末材料和金属材料热膨胀的几种常用方法。

1) 望远镜直读法　将试样装在加热炉炉管的托座上，在精密温度程序控制仪控制下按规定的升温速率加热试样到试验最终温度。通过放大倍率 10 倍以上的望远镜直读，以及位移传感器或千分表测量试样加热过程的线膨胀变化，并按下式计算由室温至试验温度的各温度间隔的线膨胀率：

$$\rho = \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \tag{4.1-75}$$

$$L_t - L_0 = \Delta L_1 + \Delta L_2 \tag{4.1-76}$$

式中，ρ 为试样的线膨胀率,%；L_0 为试样在室温下的长度，mm；L_t 为试样在试验温度 t 时的长度，mm；ΔL_1 为左镜筒测量的试样长度变化值，mm；ΔL_2 为右镜筒测量的试样长度变化值，mm。

还可按下式计算由室温至试验温度的平均线膨胀系数：

$$\alpha = \frac{\rho}{T - T_0} \times 100\% \tag{4.1-77}$$

式中，α 为试样的平均线膨胀系数，1/K；T_0 为室温，K；T 为试验温度，K。

2) 顶杆式间接法　将试样装在装样管内用顶杆压住试样，顶杆与位移传感器或千分表接触，在加热炉中，在精密温度控制仪按规定升温速率加热试样到试验最终温度，并经位移传感器或千分表测量加热过程中试样的线膨胀情况。按下式计算由室温至试验温度的各温度间隔的线膨胀率：

$$\rho = \frac{(L_T - L_0)\ + A\ (T)}{L_0} \times 100 \tag{4.1-78}$$

式中，ρ 为试样的线膨胀率,%；L_0 为试样在室温下的长度，mm；L_T 为试样在试验温度 T 时的长度，mm；$A(T)$ 为温度 T 时仪器的校正值，mm。

还可按式（4.1-77）计算由室温至试验温度的平均线膨胀系数。

3) 金属线膨胀系数的测量　以上两种测定方法是对粉状试样，而对某些呈棒状样品，如金属棒可利用光杠杆方法测定其线膨胀系数。测量时，将待测金属棒直立在线膨胀测定仪的金属筒中，如图 4.1-36，将光杠杆的后足尖置于金属棒的上端，两前足尖置于固定的台上。设在温度 t_1 时，通过望远镜和光杠杆的平面镜，看见直尺上的刻度 a_1 刚好在望远镜中叉丝横线（或交点）处，当温度升至 t_2 时，直尺上刻度 a_2 移至叉丝横线上，则根据光杠杆原理可得：

$$\delta = \frac{(a_2 - a_1)d}{2D} \tag{4.1-79}$$

式中，δ 为长度的微小变化；D 为光杠杆镜面到直尺的距离；d 为光杠杆后足尖到两前足尖联线的垂直距离。

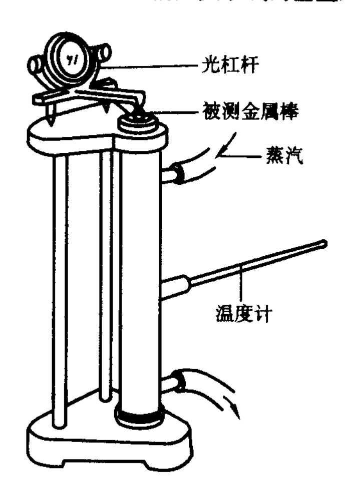


图 4.1-36　线膨胀测定仪



将式（4.1-79）代入式$\alpha=\dfrac{\delta}{L(T_2-T_1)}$

则
$$\alpha=\frac{(a_2-a_1)\,d}{2DL\,(T_2-T_1)} \tag{4.1-80}$$

式中，α 为线膨胀系数；L 为试样长度。

(2) 热膨胀系数的应用

热膨胀系数是材料的一项重要热学性能，如普通陶瓷坯和釉的膨胀系数相适应是很重要的。当釉的膨胀系数适当地小于坯的膨胀系数时，制品的机械强度得到提高。釉的膨胀系数比坯小，则烧成后的制品在冷却过程中，表面釉层的收缩比坯小，从而使釉层中存在着一个压应力，而均匀分布的预压应力，能明显地提高脆性材料的机械强度，同时认为这一压应力也抑制了釉层的微裂纹产生及发展，因而使其强度提高。反之，当釉层的膨胀系数比坯体大，则在釉层中形成张应力，对强度不利，而且过大的张应力还会使釉层龟裂。同样，釉层的膨胀系数也不能比坯体小得太多，否则会使釉层剥落而造成缺陷。又如陶瓷材料与其他材料复合使用时，例如在电子管生产中，最常见的是与金属材料相封接，为了封接得严密可靠，除了必须考虑陶瓷材料与焊料的结合性能外，还应使陶瓷和金属的膨胀系数尽可能接近。

材料的热膨胀系数对其体积稳定性与热震稳定性有直接影响。热膨胀系数大，材料的热胀冷缩体积变化大，内部产生的热应力也大，容易导致材料破裂。因此，热膨胀系数大的材料，体积稳定性不好，热震稳定性差。反之，体积稳定性和热震稳定性都好。

由于钢组织转变的同时伴随十分明显的体积效应，用膨胀法分析钢的加热、等温、连续冷却和回火过程中的转变非常有效。钢组织转变产生的体积效应要引起材料膨胀、收缩，并叠加在加热或冷却过程中单纯因温度改变引起的膨胀和收缩上。显然在组织转变的温度范围内，由于附加的膨胀效应，导致膨胀曲线偏离一般规律，致使在组织转变开始和终了时，曲线出现拐折，拐折点即对应转变的开始及终了温度。

由膨胀曲线正确确定组织转变临界点有两种方法。第一种方法取膨胀曲线上偏离单纯热膨胀规律的开始点，即切离点为拐折点。该法从理论上讲是正确的，但判断切离点时易受主观因素影响，为减少目测误差，须用高精度膨胀仪测量，得到细而清晰的膨胀曲线。第二种方法是取膨胀曲线上四个极值点 a、b、c、d 所对应的温度分别作为 Aa、Ab 和 Ac、Ad 点，显然如此确定的温度与实际转变温度间存在一定的误差，仅适于作对比分析。

编写：黄晓巍（福州大学）



第2章 材料的电学性能

1 导电性能

材料的导电性能是材料电学性能的主要指标之一，不同的材料导电性能相差很大，这是由导电的微观机理所决定的，导电性与材料的结构、组织、成分等因素有关。材料按导电能力可分为导体、半导体和绝缘体。金属和合金都是导体，电阻率一般小于 10^{-8} Ω·m，绝缘体的电阻率在 10^{10} ~ 10^{20} Ω·m之间，半导体的电阻率值在 10^{-2} ~ 10^{10} Ω·m之间。

1.1 电阻与导电的基本概念

在材料的两端施加电压 V 时，材料中有电流 I 流过，这种现象称为导电。欧姆定律指出：通过导体的电流 I 与导体两端的电压 V 成正比，即

$$I=\frac{V}{R} \tag{4.2-1}$$

式中，R 为电阻，表征材料对电流通过的阻力，Ω。实验表明：材料电阻的大小与材料的长度 L 成正比，与材料的截面积 S 成反比，即

$$R=\rho\frac{L}{S} \tag{4.2-2}$$

式中，ρ 为材料的电阻率，表示单位长度和单位面积上导电体的电阻值，Ω·m，可写为

$$\rho=R\frac{S}{L} \tag{4.2-3}$$

由于电阻率只与材料本性有关，而与导体的几何尺寸无关，在一定温度下为常数。因此评定导电性的基本参数是电阻率 ρ，而不是电阻 R。电阻的倒数称为电导 G，即

$$G=\frac{1}{R} \tag{4.2-4}$$

电导的单位为S。

电阻率的倒数称为电导率 σ，即

$$\sigma=\frac{1}{\rho} \tag{4.2-5}$$

电导率的单位为S/m。可见，电阻率愈小，电导率愈大，材料导电性能就越好。表4.2-1列出一些材料室温下的电阻率。

表4.2-1 一些材料在室温下的电阻率

材料	电阻率/Ω·m	材料	电阻率/Ω·m
金刚石	10^{12}	纯锗	10
玻璃	10^{10}	镍铬电阻丝	10^{-6}
纯硅	10^{3}	铜	10^{-8}

1.2 晶体的能带

能带理论不仅能够很好地解释金属的导电性，还能够很好地解释其他物质如绝缘体、半导体等的导电性。

由于晶体中电子能级间的间隙很小，所以能级的分布可以看成是准连续的，或称为能带。能带理论与自由电子理论一样，也认为金属中的价电子是公有化和能量是量子化的，所不同的是，它认为金属中由离子所造成的势场不是均匀的，而是呈周期变化的，能带理论就是研究金属中的价电子在周期势场作用下的能量分布问题的。

电子在周期势场中运动时，随着位置的变化，它的能量也呈周期变化，即接近正离子时势能降低，离开时势能增高。这样价电子在金属中的运动就不能看成是完全自由的，而是要受到周期场的作用。由于周期场的影响，使得价电子在金属中以不同能量状态分布的能带发生分裂，即有某些能态是电子不能取值的，如图4.2-1a所示，从能带分裂以后的曲线可以看到：

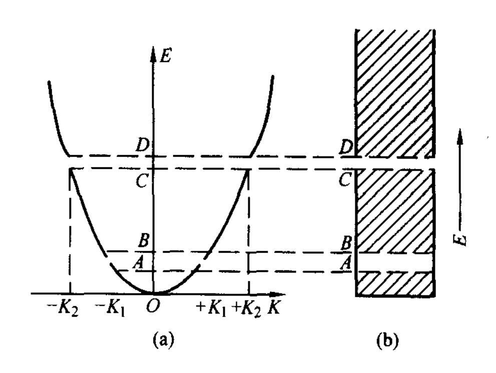


图4.2-1 周期场中电子运动的 $E-K$ 曲线及能带

当 $-K_1<K<K_1$ 时，$E-K$ 曲线按照抛物线规律连续变化。当 $K=\pm K_1$ 时，只要波数稍有增大，能量便从 A 跳到 B，A 和 B 之间存在着一个能隙 ΔE_1，同样，当 $K=\pm K_2$ 时，能带也发生分裂，存在能隙 ΔE_2。能隙的存在意味着禁止电子具有 A 和 B 与 C 和 D 之间的能量，能隙所对应的能带称为禁带，电子可以具有的能级所组成的能带称为允带，允带与禁带相互交替，形成了材料的能带结构，如图4.2-1b所示。电子可以具有允带中各能级的能量，但允带中每个能级只能允许有两个自旋反向的电子存在。在外电场的作用下电子有没有活动的余地，即能不能转向电场正端运动的能级上去而产生电流，这要取决于物质的能带结构。而能带结构与价电子数、禁带的宽窄以及允带的空能级等因素有关。所谓空能级是指允带中未被填满电子的能级，具有空能级允带中的电子是自由的，在外电场的作用下参与导电，所以这样的允带称为导带。禁带宽窄取决于周期势场的变化幅度，变化越大，则禁带越宽。若势场没有变化，则能带间隙为零，此时的能量分布情况如图4.2-2所示的 $E-K$ 曲线。

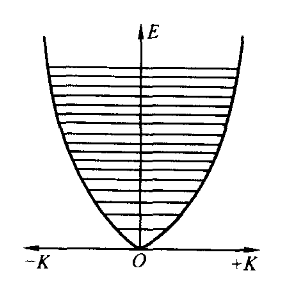


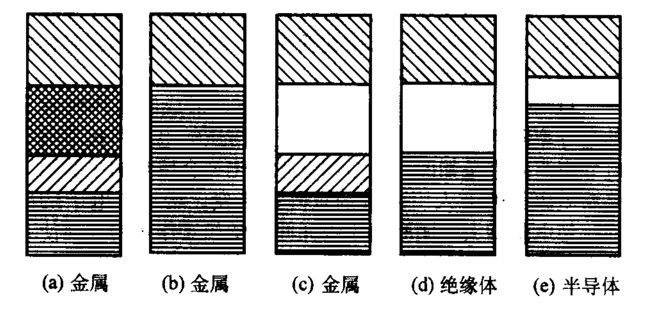
图4.2-2 自由电子的 $E-K$ 曲线



如果允带内的能级未被填满，允带之间没有禁带或允带相互重叠，如图 4.2-3a、b、c 所示，在外电场的作用下电子很容易从一个能级转到另一个能级上去而产生电流。有这种能带结构的材料就是导体。所有金属都属于导体。一个允带所有的能级都被电子填满，这种能带称为满带。若一个满带上面相邻的是一个较宽的禁带，如图 4.2-3d 所示，由于满带中的电子没有活动的余地，即使禁带上面的能带完全是空的，在外电场的作用下电子也很难跳过禁带。也就是说，电子不能趋向于一个择优方向运动，即不能产生电流。有这种能带结构的材料是绝缘体。半导体的能带结构与绝缘体相同，所不同的是它的禁带比较窄。如图 4.2-3e 所示，电子跳过禁带不像绝缘体那么困难。如果存在外界作用（如热、光辐射等），则价带中的电子就有能量可能跃迁到导带中去。这样，不仅在导带中出现导电电子，而且在价带中出现了电子留下的空穴。在外电场作用下，价带中的电子可以逆电场方向运动到这些空穴中，而本身又留下新的空穴，电子的迁移等于空穴顺电场方向运动，所以称这种导电为空穴导电。这种空带中的电子导电和价带中的空穴导电同时存在的导电方式称为本征电导。本征电导的特点是参加导电的电子和空穴的浓度相等。具有本征电导特性的半导体称为本征半导体。本征半导体的电子一空穴对是由热激活产生的，其浓度与温度成指数关系，杂质对半导体的导电性能影响很大，例如在单晶硅中掺入十万分之一的硼原子时，可使其导电能力增加一千倍。按杂质的性质不同，掺杂半导体可分为 n 型和 p 型两种，n 型半导体的载流子主要是导带中的电子，而 p 型半导体的载流子主要是空穴。但当温度升高时，本征半导体和杂质半导体的电导率与温度的关系可表示为

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT) \tag{4.2-6}$$

式中，σ_0 在一定温度范围可看作是一个常数；E_g 为禁带宽度；k 为波尔兹曼常数；T 为绝对温度。



(a) 金属　(b) 金属　(c) 金属　(d) 绝缘体　(e) 半导体

图 4.2-3　能带填充情况示意图

1.3　金属的导电性能

1.3.1　金属的导电机制与马基申定则

利用费米球在 k 空间位移的方法，可近似求出导电率

$$\sigma = \frac{n^* e^2}{2m^*}\bar{t} \tag{4.2-7}$$

式中，e 为电子的电荷量；m^* 为电子的有效质量（它是考虑晶体点阵对电场作用的结果）；n^* 为单位体积内实际参加导电的电子数（即能量接近费米面的那部分电子而非单位体积内全部的电子数）；$\bar{t} = \bar{L}/\bar{v}$ 为相邻两次散射的时间间隔，$\bar{L}$ 为电子的平均自由程，$\bar{v}$ 为电子运动的平均速度。式（4.2-7）是用量子电子论和能带理论得出的，适用于所有材料，它能完整地反映晶体导电的物理本质。量子力学可以证明，当电子波在绝对零度下通过一个理想的晶体点阵时，它将不会受到散射而无阻碍地传播，这时 $\rho = 0$，而 σ 为无穷大，即此时的材料是一个理想的导体。只有在晶体点阵的完整性以及由于晶体点阵离子的热振动，晶体中的异类原子、位错和点缺陷等使晶体点阵的周期性遭到破坏的地方，电子波才会受到散射，从而产生了阻碍作用，降低了导电性，这就是材料产生电阻的本质所在。

若令 $\mu = 1/\bar{L}$（称为散射系数），则有

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{2m^*\bar{v}}{n^* e^2}\cdot\frac{1}{\bar{L}} = \frac{2m^*\bar{v}}{n^* e^2}\mu \tag{4.2-8}$$

式（4.2-8）表明对一定的材料来说，其 ρ 值要随散射系数而变化。而对金属来说，温度升高离子热振动的振幅愈大，电子就愈易受到散射，故可认为 μ 与温度成正比，则 ρ 也就与温度成正比（这是因为上式中其他的量均与温度无关），这就是金属的电阻随温度升高而增大的原因。

实际的晶体并非理想，它不但会有杂质，而且还存在缺陷；传导电子的散射发生在电子－声子、电子－杂质原子以及与其他晶体点阵静态缺陷相碰撞的时候。理想金属的电阻对应着两种散射机制（声子散射和电子散射），可以看成为基本电阻。这个电阻在绝对零度时降为零。第三种机制（电子在杂质和缺陷上的散射）在有缺陷的晶体中，是绝对零度下金属的残余电阻。这个电阻反映了金属的纯度和完整性。

马基申等人把固溶体电阻率看成由金属基本电阻率 $\rho(T)$ 和残余电阻率 $\rho_{残}$ 组成。这表明在一级近似下，不同散射机制对电阻率的贡献可以加法求和。这一导电规律称为马基申定律，即

$$\rho = \sum_i \rho_i = \rho(T) + \rho_{残} \tag{4.2-9}$$

式中，$\rho(T)$ 为与温度有关的金属的基本电阻率，即溶剂金属（纯金属）的电阻率；$\rho_{残}$ 为决定于化学缺陷和物理缺陷而与温度无关的残余电阻率。这里所指的化学缺陷是偶然存在的杂质原子及人工加入的合金原子，物理缺陷是指空位、间隙原子、位错以及它们的复合体。显然，马基申定律忽略了电子各种散射机制间的交互作用，对合金的导电性做了简明的描述，并很好地反映了低浓度固溶体的实验事实。

从马基申定律可以看出在高温时金属的电阻率基本上取决于 $\rho(T)$，而在低温时取决于 $\rho_{残}$。既然 $\rho_{残}$ 是电子在杂质和缺陷上的散射引起的，那么 $\rho_{残}$ 的大小就可以用来评定金属的电学纯度。考虑到 $\rho_{残}$ 测量上的麻烦，实际上常常采用相对电阻率 $\rho_{300\,K}/\rho_{4.2\,K}$ 的大小来评定金属的电学纯度，晶体越纯、越完善，相对电阻率越大，许多完整的金属单晶可得到高达 2×10^4 的相对电阻率。

1.3.2　影响金属导电性的因素

在室温（295 K）下，金属的电导率如表 4.2-2 所示。影响金属导电性能的因素主要有温度、化学成分、晶体结构、杂质及缺陷的浓度及其迁移率等。

表 4.2-2　295 K 温度下金属的电导率

金属	Li	Be	Na	Mg	Al	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
电导率 $/10^7\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	1.07	3.08	2.11	2.33	3.65	1.39	2.78	0.21	0.23	0.50	0.78	0.072
金属	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
电导率 $/10^7\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	1.02	1.72	1.43	5.88	1.69	0.67	0.80	0.47	0.17	0.24	0.69	1.89
金属	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Cs	Ba	La
电导率 $/10^7\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	0.7	1.35	2.08	0.95	6.21	1.38	1.14	0.91	0.24	0.50	0.26	0.13
金属	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
电导率 $/10^7\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	0.33	0.76	1.89	0.54	1.10	1.96	0.96	4.55	0.10	0.61	0.48	0.086
金属	Po	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm
电导率 $/10^7\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	0.22	0.12	0.15	0.17	0.10	0.11	0.07	0.09	0.11	0.13	0.12	0.16

续表 4.2-2

金属	Yb	Lu	Th	U	Np	Pu
电导率 /$10^7\ \Omega^{-1}\cdot m^{-1}$	0.38	0.19	0.66	0.39	0.08	0.07

(1) 温度的影响

金属电阻率随温度升高而增大。这是由于加热时晶格的热振动加剧，使晶格势场偏离理想的周期性势场，造成电子受格波的散射增加，电阻率增大。金属的电阻率随温度变化的一般规律如图 4.2-4 所示。

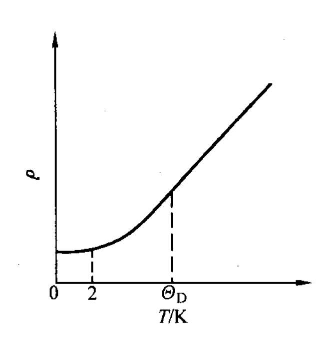


图 4.2-4 金属电阻率与温度的关系

在德拜温度 Θ_D 以上，可以认为电子是完全自由的，而原子的振动彼此无关，则电子的平均自由程与晶格振动振幅平方成反比。所以，在理想完整的晶体中电子的散射取决于温度所造成的点阵畸变，金属的电阻取决于离子的热振动。此时，纯金属的电阻率与温度关系为

$$\rho_t = \rho_0(1 + \alpha\Delta T) \tag{4.2-10}$$

式中，α 为电阻温度系数；ρ_0 为标准态（通常为 20℃）的电阻率；ΔT 为环境温度与标准温度的温差。

当温度较低（低于 Θ_D）时，则应考虑振动原子与导电电子之间的相互作用，此时电阻率与温度的关系为

$$\rho = AT^5\int_0^{\Theta_D/T}\frac{4x^2\,dx}{e^x - 1} \tag{4.2-11}$$

式中，A 为系数；$x = \dfrac{h\nu_m}{kT}$ 为积分变量。低温时，积分值趋于常数，则 $\rho \propto T^5$。它类似于热容的德拜三次方定律。当温度接近于 0 K 时（$T < 2$ K），电子的散射主要是电子与电子间的相互作用，而不是电子与离子之间的相互作用，并应以 $\rho \propto T^2$ 的规律趋于零，但对大多数金属，此时的电阻率表现为一常数，$\rho = \rho_{残}$。这是点阵畸变造成的残留电阻所引起，即 $\rho_{残}$ 为残留电阻率。有些金属，在接近 0 K 以上的某一临界温度时，电阻率突然降为零，产生超导现象。

通常对金属导电性的研究均在德拜温度以上，可应用式 (4.2-10) 计算电阻率。对大多数金属，电阻温度系数 $\alpha = 10^{-3}\ K^{-1}$。而过渡族金属，特别是铁磁性金属，α 要高一些。

(2) 压力的影响

在流体静压力下大多数金属电阻率减小，这可以解释为晶体中原子在压力作用下互相靠近所致。在不太大的压力下

$$\rho_p = \rho_0\ (1 + \varphi p) \tag{4.2-12}$$

式中，ρ_p 为压力 p 下的电阻率，而 $\varphi = \dfrac{1}{\rho_0}\dfrac{d\rho}{dp}$ 电阻压力系数，一般为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$，且为负数；P 是压力。在强大的压力下，金属会发生相变，甚至将绝缘体或半导体变为金属导电物质，这将使电阻率发生突变。

(3) 拉力的影响

在弹性范围内单向拉伸或扭转应力能提高金属的电阻率 ρ，

$$\rho = \rho_0\ (1 + \alpha_\gamma\sigma) \tag{4.2-13}$$

式中，ρ_0 是无应力时的电阻率，α_γ 是应力系数，σ 是拉应力。

(4) 缺陷的影响

如果说温度使晶格发生动畸变，则缺陷使晶格发生静畸变，结果引起电子波散射概率的增加，从而增加电阻率。缺陷中点缺陷如空位及间隙原子对电阻率的影响最大。造成金属中缺陷的原因很多，如冷塑性变形，热处理，辐照等工艺过程都可能造成金属中的缺陷。

冷塑性变形使金属的电阻率增大。这是由于冷塑性变形使晶体点阵畸变和晶体缺陷增加，特别是空位浓度的增加，造成点阵电场的不均匀而加剧对电磁波散射的结果。此外，冷塑性变形使原子间距有所改变，也会对电阻率产生一定影响。电阻率的增加 $\Delta\rho$ 与变形量 ε 有关，即

$$\Delta\rho = C\varepsilon^n \tag{4.2-14}$$

式中，n 在 0~2 范围内，C 为比例系数。

经冷加工后的金属再进行退火，则电阻率下降，这是因为在回复及再结晶过程中，冷加工造成的晶格静畸变将部分或全部消除。若退火中发生相变，电阻率将发生突变，所以用电阻法研究相变是一种极灵敏的方法。

淬火产生空位，故一般增加电阻率。纯金从 800℃淬火后，在 4.2 K 下电阻率增加 35%，而纯铂自 1 500℃淬火后，在 4.2 K 下电阻率增加一倍。淬火温度愈高，空位浓度愈大，因而电阻也愈大。

(5) 合金化对导电性的影响

纯金属的导电性与其在元素周期表中的位置有关，这是由不同的能带结构决定的，而合金的导电性则表现得更为复杂，这是因为金属元素之间形成合金后，其异类原子引起点阵畸变，组元间相互作用引起有效电子数的变化和能带结构的变化，以及合金组织结构的变化等。这些因素都会对合金的导电性产生明显的影响。

1) 固溶体的导电性　一般情况下，形成固溶体时合金的电导率降低，电阻率增高。即使是溶质的电导率比溶剂的电导率高时也是如此。固溶体电阻率比纯金属高的主要原因是溶质原子的溶入引起溶剂点阵的畸变，增加了电子的散射，使电阻增大。同时由于组元间化学相互作用的加强使有效电子数减少，也会造成电阻率的增大。

当溶质浓度较小时，固溶体的电阻率 ρ_S 的变化规律符合马基申定律，即

$$\rho_S = \rho_{S1} + \rho_{S2} = \rho_{S1} + r_c\xi \tag{4.2-15}$$

式中，ρ_{S1} 为溶剂的电阻率；ρ_{S2} 为溶质引起的电阻率，它等于 $r_c\xi$，r_c 为溶质的量比；ξ 为百分之一溶质量比的附加电阻率。

这个定律指出，合金电阻由两部分组成：一是溶剂的电阻，它随着温度升高而增大；二是溶质引起的附加电阻，它与温度无关，只与溶质原子的浓度有关。

残留电阻与溶剂和溶质的原子价有关，如果溶剂和溶质的原子分别为 Z 和 Z'，则

$$\rho = A_1 + A_2\ (Z - Z') \tag{4.2-16}$$

式中，A_1 和 A_2 为与浓度有关的常数。

如果二元系合金可以互溶形成连续固溶体，例如 Au—Ag 系或 Pt—Pd 系，则固溶体的电阻率将随二组元的成分而变，一般有一个电阻率最大值。若组元中不含有过渡族元素，那么电阻率最大值在 50% 原子浓度处；若含有过渡族元素，则电阻率最大值将偏向过渡族组元方向。

如果固溶体中含有过渡族元素，则其电阻率将显著增

高，有时增高几十倍。因此在电热材料和精密电阻材料中，都含有至少一种过渡族元素，如 Fe、Ni、Mn、Cr 等。这些过渡族元素对电阻率所以有如此大的影响，是因为它们具有独特的能带结构和散射机制。

固溶体有序化对合金的电阻有显著的影响，异类原子使点阵的周期场遭到破坏而使电阻增大，而固溶体的有序化则有利于改善离子电场的规整性，从而减少电子的散射，因此使电阻降低。

在有些合金中，可形成不均匀固溶体，即固溶体中的溶质原子产生偏聚，这使电子散射增加，金属的电阻增大。

冷变形对固溶体电阻的影响，如同对纯金属一样，也使电阻增大，所不同的是，形变对固溶体合金电阻的影响比纯金属大得多。

2）金属间化合物的导电性　金属间化合物的导电能力都比较差，它们的电导率比各组元的要小得多。金属间化合物的导电能力之所以较差是因为组成化合物后原子间的金属键部分地转化为共价键或离子键，使导电电子数减少所致。正是由于键合性质发生变化，所以还常因为形成化合物而变成半导体，甚至完全失掉导体的性质。

3）多相合金的电阻率　多相合金的导电性由各组成相的导电性所决定，由于电阻率是一个组织结构敏感的物理量，因此晶粒大小、晶界状态及织构等因素均会影响合金的导电性。

多相合金的电阻率很难定量计算，退火态的二元合金组织为两相机械混合物时，如合金组成相的电阻率接近，则电导率和两组元的体积分数呈线性关系。通常可近似认为多相合金的电阻率为各相电阻率的加权平均值。

1.4　电阻的测量

为测出电阻率 ρ，必须测出电阻 R、截面积 S 和长度 L。S 与 L 不难用各种量具测出，因此测电阻率的关键是测出电阻 R。测量电阻可根据被测电阻值的大小和准确度要求，采用不同测量仪器和方法。测量大电阻（电阻值 $>10^5\ \Omega$）和中电阻（电阻值为 $1\sim10^5\ \Omega$），准确度要求不高时，常用兆欧表、万用表等仪器测量。半导体电阻的测量可用两探针法、四探针法、高 Q 表法，范德堡法等。其中四探针法应用最广泛。具体详见有关章节。测量准确度要求较高的小电阻（电阻值 $<1\ \Omega$）或用电阻法研究和分析金属与合金的组织结构变化时，就必须采用精密的电桥法或电位差计法进行测量。下面分别介绍这些方法。

1.4.1　单电桥法

单电桥法是应用电压降平衡原理，通过标准电阻和已知电阻来求得被测电阻值。其测量线路如图 4.2-5 所示。被测电阻 R_X 与标准电阻 R_N 串联，与此相对应的并联线路中串联可调电阻 R_1 和 R_2。这两对并联线路中的 B 点和 D 点间接有检流计 G，K' 和 R' 是保护检流计用的电键和电阻，K_2 是接通检流计用的开关。电源由 E 供给，并有开关 K_1 控制。在电桥设计上要使 R_N 与 R_X 大致同数量级，R_1 与 R_2 也相近。在测试过程中，只需调节 R_1 与 R_2，使接通了的检流计无电流通过，电桥达到平衡状态，此时 $V_{AB}=V_{AD}$，$V_{BC}=V_{DC}$，即可导出关系式

$$R_X=\frac{R_1}{R_2}R_N \tag{4.2-17}$$

根据已知的 R_N，读出调节电桥平衡时的 R_1 和 R_2 的值。由电桥线路可知，当 R_N 与 R_X 接近，并在调节时使 R_1 与 R_2 之比接近于 1，则可提高被测电阻的精确度。由于单电桥法无需测出电压和电流的值来求得 R_X，它克服了电压—电流计法的缺点，故其精度较高。但单电桥法所测量的被测电阻 R_X，实际上包含了导线电阻和导线与接线柱间的接触电阻。这种电阻称为附加电阻。由此可见，只有当被测电阻比较大，附加电阻引起的误差可以忽略不计时，才能保证这种方法的精度。

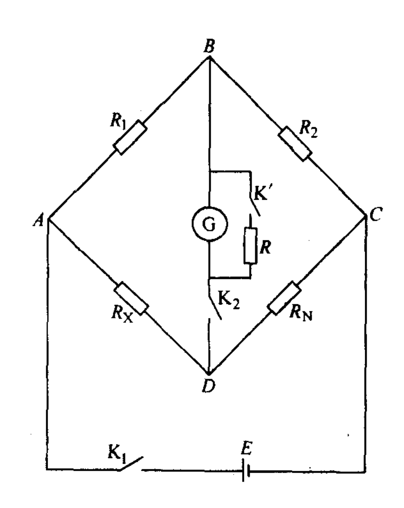


图 4.2-5　单电桥原理示意图

所以单桥法通常适用于测量阻值为 $1\sim10\ \Omega$ 的试样。若被测电阻较小，特别当被测电阻数量级接近附加电阻时，这些附加电阻引起的误差就相当大，因而得不到精确的结果。在这种情况下，应使用双电桥法。

1.4.2　双电桥法

双电桥法是目前测量金属电阻应用最广泛的一种方法。它用于测量小电阻（$10^{-2}\sim10^{-6}\ \Omega$）。图 4.2-6 绘出了双电桥电路图。和单电桥相比看出，分路 ABC 中串联了两个高电阻 R_1 和 R_2，这和单电桥相同。所不同处是：被测电阻 R_X 和标准电阻 R_N 之间加入另一个并联支路 EDF，其中串联了两个大电阻 R_3 和 R_4，并将检流计的一个接点连接在 R_3 和 R_4 之间的 D 点。电桥平衡是通过调节四个高电阻 R_1、R_2、R_3 和 R_4 来实现的。在电桥设计上，每个高电阻通常大于 $50\ \Omega$，且 $R_1=R_3$，$R_2=R_4$，并还需要在结构上保持 R_1 与 R_3 成联动，R_2 与 R_4 成联动。同时要使连接 R_X 与 R_N 之间的导线 EF 的电阻尽可能地小。如此就可使电桥中的分路电流 I_1 和 I_2 很小，而 I_3 相对大得多。测量时调节可变电阻，使检流计中无电流通过，即在电桥达到平衡时可以导出

$$R_X=\frac{R_1}{R_2}R_N \tag{4.2-18}$$

根据上式，R_1、R_2 和 R_N 为已知，即可求出被测电阻 R_X 值。为提高被测电阻值的精确度，测量时尽可能使 R_1 与 R_2 之比接近于 1，R_N 接近 R_X。

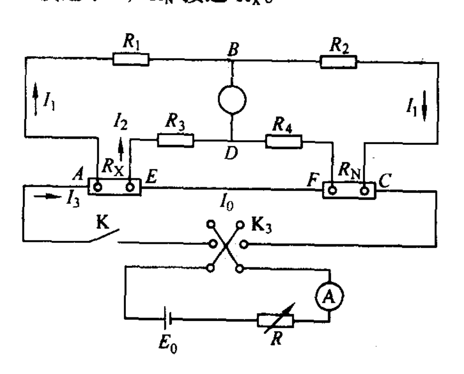


图 4.2-6　双电桥测量原理示意图

从上述电路原理，可以分析出双电桥法的两个显著优点：附加电阻的影响很小以及能灵敏地反映被测电阻微小的变化。在图示电流方向的情况下，在分电路 *EDF* 中，*D* 点被 $I_2R_3+I_2R_0$（R_0 为附加电阻）所决定，由于 I_2 很小，$R_0 \ll R_3$，因此 *ED* 线路中的导线电阻与接线柱间的接触电阻对 *D* 点影响很小。在改变电流流动方向时，*DF* 线路中附加电阻的影响很小。同理，在 *ABC* 分路中，由于 I_1 很小，附加电阻对 *B* 点的影响很小，所以双电桥中附加电阻对测量的影响可以忽略不计。由于 R_X 小，*EF* 中的电阻极小，所以流经被测电阻 R_X（*AE*）的 I_3 和 I_1、I_2 相比要大得多，于是 R_X 有一个微小的变化，即能显著地影响 *B* 点和 *D* 点的电位，从而使双电桥能精确地测出试样电阻值的变化。操作足够熟练时，在双电桥上能以 0.2% ~ 0.3%的精确度测量大小为 $10^{-4} \sim 10^{-3}\ \Omega$ 左右的电阻。

1.4.3 电位差计法

电位差计法测量金属电阻的线路原理图如图 4.2-7。精密的电位差计可测量 10^{-7} V 的微小电势。由原理图可以看出，电位计法测电阻的原理在于：当一恒定直流电通过试样和标准电阻时，测定试样和标准电阻两端的电压降 V_X 和 V_N。由此可得 $R_X/R_N=V_X/V_N$，若 R_N 已知，则由下式可计算 R_X

$$R_X = R_N\frac{V_X}{V_N} \tag{4.2-19}$$

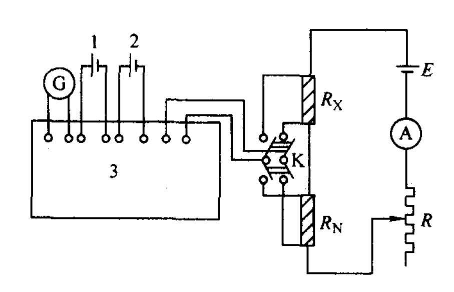


图 4.2-7 电位差计法测量原理示意图

1—标准电池；2—电位差计恒流源；3—精密电位差计；*E*—直流电源；*A*—电流表；*R*—可变电阻；*K*—双刀开关；R_X—待测电阻；R_N—标准电阻；G—检流计

比较双电桥法和电位差计法可知，当被测金属电阻随温度变化时，用电位差计法比双电桥法精度高，这是因为测高温和低温电阻时，引线的电阻和接触电阻很难消除。电位差计法的优点在于导线（引线）电阻不影响电位差计的电势 V_X、V_N 的测量。

1.4.4 金属电阻直接读数测量法

随着数字仪表的迅速发展，19 世纪的伏安法（电压法、电流表法）、电桥法现在大部分可由数字万用表代替。目前一台普通国产 HG1942 型 4 位半宽带电阻电压表能独立完成 0 ~ 2 000 MΩ 电阻的测量，精度为 ± 0.05%（读数），± 0.02%（满度），最小分度为 10 μΩ。

高档数字万用表内部一般带有 8 ~ 16 位微处理器，具有数据处理，故障自检等功能，可通过 RS - 232 或 IEEE - 488 接口与计算机连接。近年来数字仪表的进步已达到和超过电桥水平，其优点是测量方便，迅速快捷，但价格较贵。

1.4.5 数字仪表测量及其自动化

上述这四种测量方法都属于手工操作。随着电子工业的迅速发展，数字仪表的出现及应用，为电阻测量的自动化创造了条件。而各种过程中电阻变化的连续测量，又为研究金属与合金结构的变化提供了方便。数字仪表测量原理见图 4.2-8。该方法采用多路电压表测量标准电阻 R_N 上的电压降 V_N 和待测电阻 R_X 上的电压降 V_X，并用数字打印机记录下来。按欧姆定律 $I_0R_X=V_X$；$I_0R_N=V_N$ 得到

$$R_X = R_N\frac{V_X}{V_N} \tag{4.2-20}$$

在实际测量电路中，K_1 是一只同步继电器，由于测量线路中试样材料与引线材料不同，及整个回路中一旦有温差，就可以产生寄生电势，在电位差计法中采用正反向通电扣除寄生电势。在本线路中采用通电电压降减去零电流电势值（即寄生电势）算出试样上真实电压降，求出试样电阻。

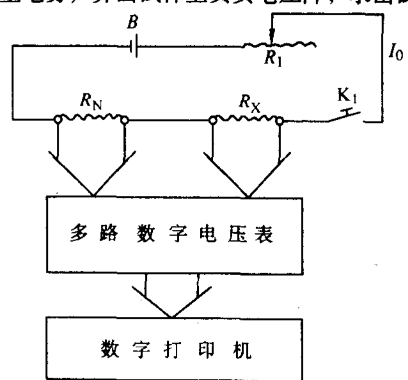


图 4.2-8 数学仪表测量电阻原理示意图

多路数字电压表及打印机记录速度每秒可达 10 次，不仅提高了测量效率，在金属与合金动态变化过程的研究中还可以得到一条接近连续的数值曲线。

1.5 电阻分析的应用

利用电阻法研究金属及合金组织变化的灵敏度很高，但是由于影响电阻的因素较多，测量的结果往往不易分析，有些情况用电阻做定量分析也有些难度。尽管这些方法存在一些不足之处，但电阻方法仍然是一种应用较广的物理方法。

电阻分析方法可以用于研究合金的脱溶回溶，测定固溶体的溶解度曲线，研究合金的时效过程，研究合金的不均匀固溶体的形成，有序—无序转变以及研究扩散和马氏体转变等。

（1）研究合金的时效

合金的时效往往伴随着脱溶过程，从而使电阻发生显著的变化，所以电阻分析是研究合金时效最有效的方法之一。

如用电阻法研究铝铜合金的时效，将铝铜合金经固溶淬火之后，于 20℃下进行低温时效，发现随着时效时间的变化电阻升高，见图 4.2-9。但如果时效的温度提高到 225℃，则发现电阻降低。低温时效电阻升高是由于时效的初期溶质原子在铝的晶体中发生聚集，形成不均匀的固溶体。高温时效电阻降低，则是由于从固溶体中析出了 $CuAl_2$ 相。所以从电阻的变化可以说明，铝合金内部存在着不同的组织状态变化。

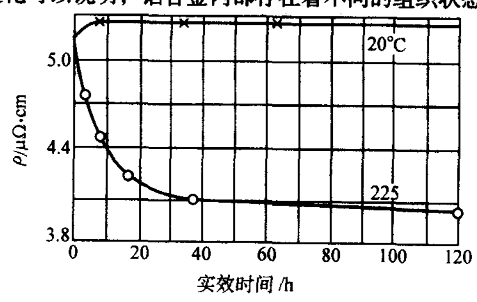


图 4.2-9 含 Cu-4.5%的铝合金时效时电阻率的 *A* 变化

（2）测量固溶体溶解度曲线

以铜-镁-锡合金为例，测定 Mg_2Sn 在固溶体中的溶解极限曲线 *ab*，见图 4.2-10（a）。为了确定溶解度曲线，选定一

系列不同成分的合金，分别在不同温度下淬火，并测量其电阻值，给出不同淬火温度下的电阻率与合金成分的关系，见图 4.2-10（b）。一定成分的合金电阻率随淬火温度升高而增加，因为淬火温度升高，Mg_2Sn 相的溶解度也增加。由图可看出，650℃淬火合金的电阻率最高。电阻率曲线 *CDE* 段表示 650℃淬火的 α 固溶体电阻率变化，而 *EF* 段电阻率呈直线变化，表示 α + Mg_2Sn 二相合金电阻率变化，其 *E* 点为双曲线与直线的交点。同样，400℃淬火的电阻变化由 CDG 曲线表示，其中 *CD* 段为 α 固溶体电阻率变化，DG 段是 α + Mg_2Sn 二相合金电阻率变化，双曲线与直线的交点为 *D*。因此，直线段与双曲线的交点即表示在该温度下的固溶体中最大溶解度。对所有淬火温度，作出电阻率-成分关系曲线，找出相应的直线与双曲线交点，即为相应的最大溶解度，将这些点在温度-成分坐标中连接起来，就得到了溶解度曲线。

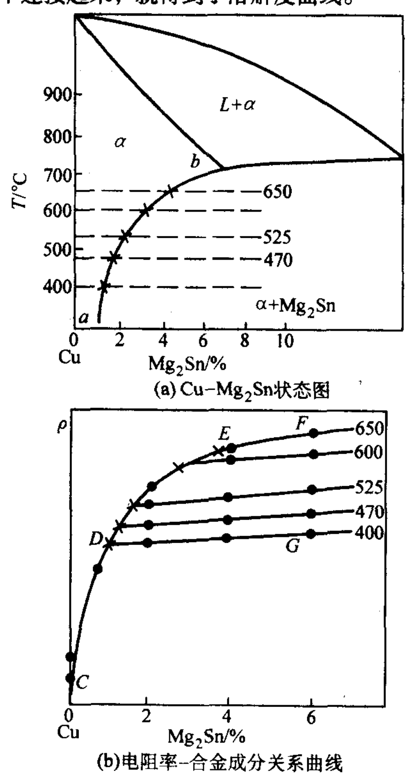


图 4.2-10 电阻法测量 Mg_2Sn 溶解度曲线

图4.2-11 表示用电阻法确定的稀土元素钐、钕、镨、铈、镧在镁合金中（500℃淬火）的溶解极限。最初随镁固溶体中稀土元素含量增加，合金电阻率明显升高，当形成第二相时，合金电阻率增加缓慢。同样，双曲线与直线的交点分别表示上述稀土元素在镁合金中的溶解极限。

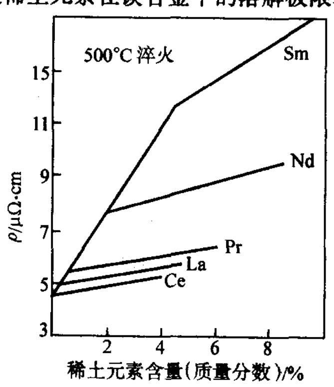


图 4.2-11 500℃淬火镁合金电阻率与稀土元素含量的关系

（3）研究合金的有序-无序转变

合金发生有序-无序转变时，其电阻率明显下降，因此用电阻分析方法可以研究合金有序-无序转变过程。

图 4.2-12 是 Cu_3Au 合金在三种不同状态下加热时电阻率变化时的情况。曲线 1 是完全无序状态加热时电阻率的变化曲线。可以看出，在 300℃以下，电阻率呈线性略有增加。这仅仅是由于温度对电阻率的影响引起的。当温度超过 300℃时，电阻率稍有下降。这是因为加热到 300℃以上时，原子已具有足够的活动能力，致使无序状态向稳定的有序状态转变，使电阻率下降。然而由于已接近有序-无序转变温度，因而使已出现的有序状态又被热运动所破坏而向无序状态转变，故使曲线又重新回升。

曲线 2 是部分有序状态加热时电阻率的变化曲线。表明部分有序状态在加热时也由于有序部分遭到破坏而使电阻率增加。

曲线 3 是完全有序状态加热时电阻率的变化曲线。可见，当温度超过 200℃时，曲线已偏离直线。这说明此时有序状态已开始被破坏。温度超过 300℃时，由于接近有序-无序转变温度，因而有序状态明显受到破坏而使电阻率急剧上升。

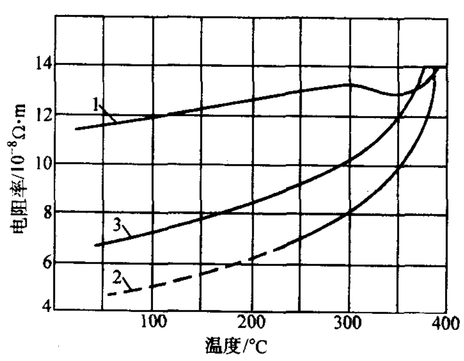


图 4.2-12 不同有序度 Cu_3Au 合金电阻率与温度关系曲线

以上三条曲线在加热时最后都交于一点，这点的温度即相当于有序化转变温度。用这种方法可以先测定室温下合金为有序态和无序态时的电阻率，并以此来估算合金介于这两种状态间的有序化程度。

（4）研究淬火钢的回火

一般碳钢淬火后的组织为亚稳状态的马氏体及少量残余奥氏体。这种组织在回火加热时将向着稳定组织转变，即马氏体和残余奥氏体要发生分离，析出碳化物转变为两相状态。这一转变过程将引起电阻率的降低，利用电阻的测量便可研究回火过程的转变。

图 4.2-13 为不同含碳量的钢在回火加热时电阻率的变化。低于 100℃回火时，电阻率的变化很小或不变。这是因为在 100℃以下回火时析出的是高分散度的 ε 相，其尺寸与电子波的波长相当，增加了电子波的散射，这一因素补偿了脱溶使电阻的下降作用，故电阻率几乎保持不变。在 100～300℃间回火时，电阻率的降低非常突出。这是由于在这一温度范围内马氏体（110℃）及残余奥氏体（230℃）的分解速度迅速增大造成的。当回火温度在 300℃以上时，电阻率降低减慢。这时因马氏体中碳已基本脱溶完毕，残余奥氏体中碳的继续脱溶已减弱并趋于结束，同时 ε 碳化物已转变为渗碳体，并且渗碳体随温度的升高而聚集长大。这些因素使电阻率的降低平缓。图中各个曲线还清楚表明，钢中碳含量愈高，在 110℃以上，其电阻率下降愈为显著，当含碳量低于 0.6%C 时，电阻率随回火温度升高降低较小。这是由于含碳量愈高，马氏体的过饱和度愈大，淬火后的电阻率愈

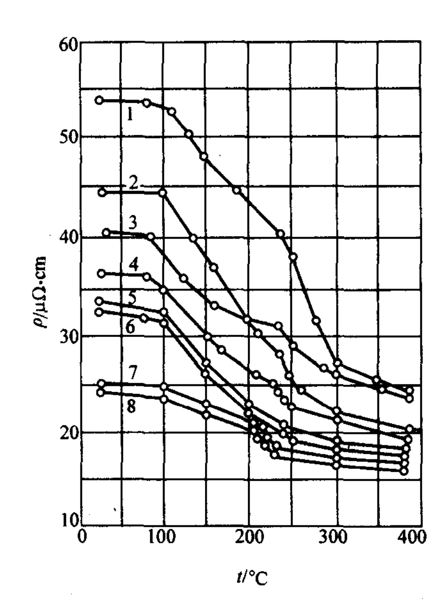


图 4.2-13 不同淬火后回火温度对钢电阻率的影响

1—1.5%C，1 050℃淬火；2—1.22%C，950℃淬火；
3—1.57%C，780℃淬火；4—1.22%C，780℃淬火；
5—0.83 %C，900℃淬火；6—0.83%C，780℃淬火；
7—0.58%C，900℃淬火；8—0.58%C，780℃淬火

高，回火过程中的脱溶分解愈急剧之故。

(5) 研究非晶态合金的晶化

非晶态合金是原子无序排列的亚稳态合金，加热时发生结构变化。当加热温度高于非晶态合金的晶化温度时，非晶态合金发生晶化，原子由无序的非晶状态转变成原子有序的晶化状态，在转变中电阻率发生变化。

图 4.2-14 表示 $Fe_{80}B_{20}$ 和 $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ 非晶态合金电阻率 ρ 随温度 T 的变化关系。图中 2605（$Fe_{80}B_{20}$）非晶态合金的 ρ-T 曲线是用同一种材料的两个试样测得的。第一个试样是从 78 K开始随温度升高测量到 320 K；第二个试样是从 320 K 开始随温度升高测量到 1 000 K。由图可见，第一个试样的 ρ-T 曲线完全与第二个试样的 ρ-T 曲线衔接。$Fe_{80}B_{20}$ 非晶态合金约在 620 K 开始晶化，电阻率 ρ 开始减小，约 670 K 晶化完了，电阻率不再减小。在这一温度范围内，电阻率约减小 29 μΩ·cm。当温度进一步升高时，电阻率又开始增大。在 670 K 至此1 000 K温度范围内，ρ-T 曲线在 740 K 和 910 K 出现两个反常。在温度达到1 000 K之后，再以 30 K/h 速度冷却到 300 K。降温的 ρ-T 曲线显示出典型的晶态材料行为。

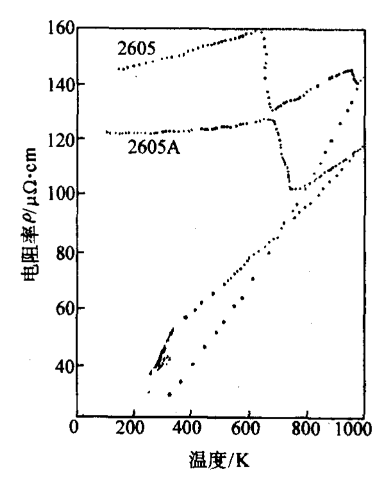


图 4.2-14 $Fe_{80}B_{20}$ 和 $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ 非晶合金电阻率与温度的关系

在图 4.2-14 中还绘出 2 605 A（$Fe_{78}Mo_2B_{20}$）非晶态合金的 ρ-T 曲线。由图可见，$Fe_{78}Mo_2B_{20}$ 非晶态合金约在 670 K 开始晶化，电阻率开始随温度升高迅速减小（但不像 $Fe_{80}B_{20}$ 合金减小的那样快），约在 738 K 晶化完了，电阻率 ρ 不再减小。在这一温度范围内，电阻率约减小 26 μΩ.cm。对于 $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ 非晶态合金在 740 K 至 1 000 K 温度范围内没有观察到像 $Fe_{80}B_{20}$ 非晶态合金那样的电阻率反常现象。

由上所述，可明显看出电阻法在研究非晶态合金晶化行为是有效的。

1.6 超导电性

卡茂林·昂内斯（Kamerlingh Onnes）1911 年在实验中发现：在 4.2 K 温度附近，水银的电阻突然下降到无法测量的程度，或者说电阻为零。这种在一定的低温条件下材料突然失去电阻的现象称为超导电性。超导态的电阻小于目前所能检测的最小电阻，可以认为超导态没有电阻。材料有电阻的状态称为正常态。因为没有电阻，超导体中的电流将继续流动。超导体中有电流而没有电阻，说明超导体是等电位的，超导体内没有电场。材料由正常状态转变为超导状态的温度称为临界温度，并以 T_c 表示。

超导体有两个基本特性。一个基本特性是它的完全导电性。例如，在室温下把超导体做成圆环放在磁场中，并冷却到低温使其转入超导态。这时把原来的外磁场突然去掉，则通过磁感应作用，沿着圆环将产生感生电流。由于圆环的电阻为零，感生电流将永不衰竭，称为永久电流。环内感应电流使环内的磁通保持不变，称做冻结磁通。

超导体的另一基本特性是它的完全抗磁性，即处于超导状态的金属，不管其经历如何，内部磁感应强度 B 始终为零。迈斯纳（Meissner）和奥克森弗尔德（R. Ochsenfdd）1933 年发现，不仅是外加磁场不能进入超导体的内部，而且原来处于磁场中的正常态样品，当温度下降使其变成超导体时，也会把原来在体内的磁场完全排出去。完全抗磁性通常称为迈斯纳（Meissner）效应。

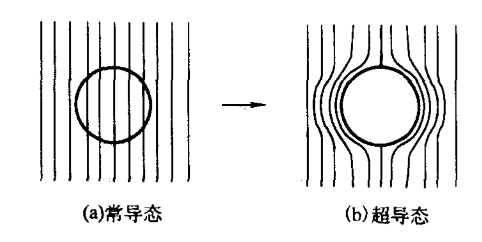


图 4.2-15 超导态对磁通的排斥

这说明超导体是一个完全抗磁体，因此超导体具有屏蔽磁场和排除磁通的性能，当用超导体制成球体并处在常导态时，磁通通过球体，如图 4.2-15（a）所示，当它处于超导态时，进入球体内部的磁通将被排出球外，使内部磁场为零，如图 4.2-15（b）所示。实际上，磁场还是能穿透到超导样品的表面上一个薄层内的。薄层的厚度叫做穿透深度，它与材料的温度有关，典型的大小有几十纳米。

超导体的性能指标主要有临界温度 T_c、临界磁场 H_c 及临界电流密度 J_C。

1) 临界温度 T_c，超导体温度低于临界转变温度时，便出现完全导电和迈斯纳效应等基本特征。超导材料的临界转变温度越高越好，越有利于应用。T_c 与样品的纯度无关，但越均匀纯净的样品超到转变时的电阻陡降越尖锐。

2) 临界磁场 H_c，当 $T < T_c$，时，将超导体放入磁场中，如果磁场强度高于一定数值 H_c，则磁力线穿入超导体，



超导电性被破坏而成为正常态。H_c 称为临界磁场。在临界温度 T_c，临界磁场为零。H_c 值随温度降低而增加，不少超导体的这个关系是抛物线关系，即

$$H_c(T) = H_{c0}\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{4.2-21}$$

式中，H_{c0}是温度为 0 K 时超导体的临界磁场。临界磁场就是能破坏超导态的最小磁场，H_c 与超导材料的性质有关，不同的材料 H_c 变化范围很大。

3）临界电流密度 J_c，除上述两个因素影响着材料超导态以外，输入电流也起着重要作用，他们都是相互依存和相互关联的，如果输入电流所产生的磁场与外磁场之和超过临界磁场，则超导态被破坏。这时输入的电流为临界电流 I_c，相应的电流密度称为临界电流密度 J_c。随着外磁场的增加，J_c 必须相应地减小，以使它们磁场的总和不超过 H_c 值而保持超导态，故临界电流就是材料保持超导态状态的最大输入电流。

大多数纯金属超导体，在超导态下磁通从超导体中全部逐出，具有完全的迈斯纳效应（完全的抗磁性），这种超导体称第一类超导体。但在铌、钒及其合金中，允许部分磁通透入，仍保留超导电性，这类超导体称为第二类超导体。对第二类超导体，存在两个临界磁场，较低的 H_{c1} 和较高的 H_{c2}，在低于 H_{c1} 的外磁场中，该超导体如同第一类超导体，当 $H<H_{c1}$ 时显示出完全的抗磁性。而当外磁场高于 H_{c1} 时，磁通开始部分地透入到超导体内，当外磁场继续增加时，进入超导体内的磁通线也增加。磁通线能进入超导体内说明超导体内已有部分区域转变为正常态（但仍保持零电阻特性），这时的超导体处于混合态（涡漩态）。当外磁场增大到 H_{c2} 时，超导体由混合态完全转变为正常态，磁场完全穿透超导体。第一类超导体的临界磁场 H_c 小，往往比 7.96×10^4 A/m 还小，第二类超导体的 H_{c2} 可达很高，有的高达 7.96×10^6 A/m。零电阻的超导电流可以在环绕磁通线周围的超导区中流动，由于在相当高的磁场下仍有超导电性，仍能负载无损耗电流，故第二类超导体在建造强磁场电磁铁方面有重要的实际意义。

2　热电性能

2.1　热电效应

在材料中存在电位差时会产生电流，存在温度差时会产生热流。从电子论的观点来看，在金属和半导体中，不论是电流还是热流都与电子的运动有关系，故电位差、温度差、电流、热流之间存在着交叉联系，这就构成了热电效应。这种热电现象很早就被发现，它可以概括为三个基本的热电效应。

（1）赛贝克效应

1821 年德国科学家赛贝克发现，当两种不同的导体组成一个闭合回路，且两接点处温度不同，则回路中将产生电势和电流，这种现象称赛贝克效应，如图 4.2-16 所示，相应的电势称为热电势或温差电势，其方向取决于温度梯度的方向。

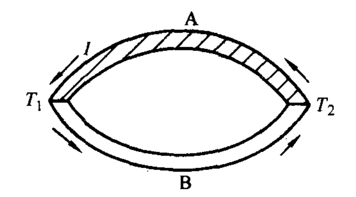


图 4.2-16　赛贝克效应示意图

赛贝克效应的实质是两种金属接触时会产生接触电势差 V_{AB}，这种接触电势差的产生是由于两种金属中电子逸出功不同及两种金属中电子浓度不同所造成的，因此

$$V_{AB} = V_B - V_A + \frac{kT}{e}\ln\frac{N_A}{N_B} \tag{4.2-22}$$

式中，V_A、V_B 分别为金属 A 和 B 的逸出电势，N_A，N_B 分别为金属 A 和 B 的有效电子密度（m^{-3}），它们都与金属本质有关，k 为玻尔兹曼常数，T 为热力学温度，e 为电子的电量。

由式（4.2-22）可以得出 A 和 B 两种金属组成回路的热电势 E_{AB}，即

$$\begin{aligned} E_{AB} &= V_{AB}(T_1) - V_{AB}(T_2) \\ &= V_B - V_A + \frac{kT_1}{e}\ln\frac{N_A}{N_B} - V_B + V_A - \frac{kT_2}{e}\ln\frac{N_A}{N_B} \\ &= (T_1 - T_2)\frac{k}{e}\ln\frac{N_A}{N_B} \end{aligned} \tag{4.2-23}$$

上式表明，回路的热电势与两金属的有效电子密度有关，并与两接触端的温差有关。

半导体中的塞贝克效应比金属导体中的显著得多，金属中的热电势率约为几 μV/℃，而半导体的热电势率为几 mV/℃，因此金属的塞贝克效应主要用于测量温度，尽管金属比半导体的热电势率小，但因金属材料比半导体材料价格低，较易制成丝状的形式，故具有更易再现的热电特性，且在较大的温区能保持热电势与温差的线性关系，通过多个热电偶串联成热电堆可获得高灵敏度，足以探测微弱的温差乃至红外辐射。

铂铑—铂热电偶可测 1 700℃高温，镍铬—镍硅热电偶有更高的灵敏度和与温度成正比的热电势，铜—康铜热电偶在高于室温直至 15 K 的温度范围仍具有高灵敏度，低于 4 K 的温度可用特种金钴合金—铜热电偶或金铁合金—镍铬热电偶。热电偶测温被广泛用于科研和工业生产中。

半导体的塞贝克效应则用于温差发电，由于半导体温差发电机的体积小、重量轻、结构简单、工作安静、无干扰并可利用多种热源（如煤热、油热、地热、海洋温差）等优点，且可在恶劣条件下工作，故适于做空间飞行器、海底电缆系统、海上灯塔、石油井台及无人岛屿上观测站的辅助电源，还可以用于心脏起搏器中。另外，由于热电性与材料的成分和组织有密切关系，故利用热电性分析合金的成分及组织变化也是一种很有效的方法，如热电性可用于研究合金的时效和钢材的回火。

（2）帕尔帖效应

1834 年珀尔帖发现电流通过两种金属时，将会使接点吸热或放热。如果电流从一个方向流过接点使接点吸热，那么电流反向后就会使其放热。在两种金属的闭合回路中，若电流方向在接点处与塞贝克效应产生的热电流方向一致时，该接点就要吸热；这时，另一端的接点处电流方向将与塞贝克效应的热电流方向相反，该接点就要放热。这一现象称为珀尔帖效应。单位时间内两种金属接点吸收（或放出）的热量 P_{AB} 与流过接点的电流 I 成正比，可写成

$$P_{AB} = \pi_{AB} I \tag{4.2-24}$$

式中，π_{AB} 取决于两种材料的性质，称为珀尔帖系数。珀尔帖效应发生的热量总是叠加到焦耳热中或从中减去，而不能以单独的形式得到。利用焦耳热与电流方向无关的事实，假设先按一个方向通电，然后按另一方向通电，若从量热计测到两种情况的热量相减即可消去焦耳热。相减的结果即为珀尔帖热的两倍。

金属热电偶的珀尔帖效应小，半导体热电偶的珀尔帖效应大。珀尔帖效应主要用来进行温差制冷，温差可达 150℃

之多。尤其对小容量制冷相当优越，适用于做各种小型恒温器，以及要求无声、无干扰、无污染等特殊场合，因此可用在宇宙飞行器和人造卫星、真空冷却阱、红外线探测器等冷却装置上。

(3) 汤姆逊效应

1847年汤姆逊发现，当电流通过一根有温度梯度的金属导线时，则在导体中除产生焦耳热外，还要产生额外的吸热或放热现象，这种热电现象称为汤姆逊效应，电流方向与导线中热流方向一致时产生放热效应，反之产生吸热效应。吸收或放出的热量称为汤姆逊热 Q_T

$$Q_T = SIt\Delta T \tag{4.2-25}$$

式中，S 为汤姆逊系数；I 为电流；t 为通电时间；ΔT 为导体两端温差。Q_T 也可用正反通电法测出。

2.2 影响热电势的因素

(1) 金属本质的影响

不同金属由于其电子逸出功和自由电子密度不同，热电势也不相同。纯金属的热电势依下列次序由小到大排列：Si，Sb，Fe，Mo，Cd，W，Au，Ag，Zn，Rh，Ir，Tl，Cs，Ta，Sn，Pb，Mg，Al，Hg，Pt，Na，Pd，K，Ni，Co，Bi。其中任一后者的热电势相对于前者为负。

如在两根不同的金属丝之间串联进另一种金属，只要串联金属两端的温度相同，则回路中产生的总热电势只与原有的两种金属的性质有关，而与串联人的中间金属无关。这称为中间金属定律。

将两种不同金属的一端焊在一起，作为热端，而将另一端分开，并保持恒温，就构成一支简单的热电偶。应用中可通过冷端测量热电偶的热电势来研究金属。

(2) 温度的影响

热电势与两接点处的温差成正比，如果保持冷端温度不变，则热电势应与热端温度成正比。而实际上，热电势还受其他一些因素的影响，使这种关系只能近似成立，实用中常用经验公式表示热电势 E 与温度的关系，即

$$E = at + bt^2 + ct^3 \tag{4.2-26}$$

式中，t 为热端的摄氏温度（冷端为0℃），a、b、c 为表征形成热电偶金属本质的常数。

(3) 合金化的影响

在形成连续固溶体时，热电势与浓度关系呈悬链式变化规律。但过渡族元素往往不符合这种规律。当合金的某一成分形成化合物时，其热电势会发生突变（增高或降低）。多相合金的热电势处于组成相的热电势之间。如两相的电导率相近，则热电势与体积浓度几乎呈直线关系。钢的含碳量和其组织状态对热电势有显著影响，纯铁和钢组成热电偶时，其热电势铁为正钢为负，且钢中的含碳量越高热电势越负，铁与钢组成的热电偶的热电势就越大。含碳量相同时，淬火态比退火态的热电势要高，这表明碳在 $\alpha-Fe$ 中的固溶所引起的热电势的变化要比形成碳化物强烈得多。

(4) 相变的影响

有序化对热电势有很大的影响，如 Ni－Mn 合金有序化引起热电势的降低，Cu－Ni_3Mn 热电偶中 Ni_3Mn 的有序度越高热电势变化也越大。合金中形成化合物，其热电势会发生突变。若化合物具有半导体性质时，由于共价结合的加强，其热电势显著增加了。

2.3 热电势的测量与应用

2.3.1 热电势的测量

在用热电势测量温度时，热电势的变化是比较显著的，故一般采用毫伏计测量，可直接读出毫伏数来。但在用热电势研究金属内部组织变化时，通常要测量的热电势变化值是很小的，所以用一般的毫伏计测量的误差就很大，因此要求使用更精密的测量仪器及方法。

研究工作中测定热电势常用补偿法，补偿法所用的仪器是电位差计，其测量原理如图 4.2-17 所示。补偿法是将要测量的电势 E_X 和标准电池的电势 E_N 进行比较。图中电阻线 BC 的电阻是已知的，触头 N 及 P 可沿着 BC 滑动，指零电位计 G 与转向开关 1～2 相连。拨动开关可与包括 E_N 和 E_X 的回路接通，E 是蓄电池，D 为可变电阻。

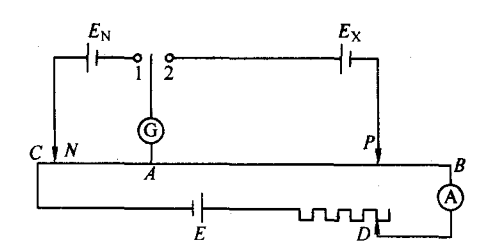


图 4.2-17 补偿法测量热电势原理图

如将转向开关拨到 1 的位置，这时调动 N 的位置使 G 指零，显然，$V_A - V_N = E_N$。而 $V_A - V_N$ 应等于 $EDBACE$ 回路中的工作电流 I 乘以电阻 R_{AN}，故可写为

$$E_N = IR_{AN} \tag{4.2-27}$$

此后，再将转向开关拨向 2 的位置，移动触头 P 使 G 指零，可得

$$E_X = IR_{AP} \tag{4.2-28}$$

由式（4.2-27）和（4.2-28）相除，得

$$\frac{E_N}{E_X} = \frac{R_{AN}}{R_{AP}} \tag{4.2-29}$$

这里 R_{AP} 及 R_{AN} 可以用电阻丝 BC 相应的长度来代替，电流 I 可用安培计读出。在测量时可调整电阻 D 使工作电流始终保持不变，就可利用式（4.2-29）求得热电势值 E_X。这种测量方法是比较简便的。

金属及合金内部的组织变化所引起的热电势的变化很小，常采用示差测量法。这种方法所用的装置，其原理如图 4.2-18 所示。其主要特点是，G_1 与 G_2 两根导线是与试样同一材料制成，但处于退火状态。试样 P 与 G_1、G_2 紧密地压入铜块中，并以云母片使其与铜块绝缘。铜块的温度可用加热装置进行调整，使 $T_1 - T_2 = \Delta T$。温度差 ΔT 用示差热电偶进行测量，示差热电势 ΔE 选用精密电位差计进行测量。为了消除环境的影响，将所有的冷端都放到零度的恒温槽中。由于试样与同种退火材料的导线组成热偶，因此所测的热电势差即反映了试样组织状态的变化。

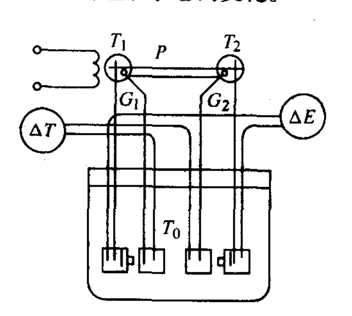


图 4.2-18 示差法测量热电势原理图

2.3.2 热电势分析的应用

热电势被广泛应用于测量温度，在测量温度时，金属及合金所组成的热电偶的热电势和温度的关系是已知的。通常



使用的热电偶是固定的金属及合金组成的，例如铂-铑及铬-铝热电偶。而在利用热电性研究金属时，则是将要研究的金属试样与另一个处于稳定状态的试样组成电偶，进行测量，观察其热电势随着温度或时间发生的变化，以便获得金属内部组织变化的根据。如研究马氏体分解的方法很多，而热电性分析则是较为有效的一种方法。它的优点是灵敏度高，用的仪器比较简单，测量方便并且速度较快。

用热电性分析马氏体的分解是根据铁中溶入碳后其电位变得更负，而淬火钢中含碳量为最高，故其热电势也变得最低。当淬火钢再加热进行回火时，碳从马氏体中析出来，而引起热电势增加。热电势的高低反映出马氏体中含碳量的多少，因此从热电势的变化便可分析出马氏体在回火过程的分解情况。

如将 T10 钢试样淬火后，使其与退火状态下 T10 钢试样组成电偶，测量不同温度回火及保温时间不同的热电势，得到了如图 4.2-19 中所示的热电势变化曲线。这些曲线的特征说明，在保温的最初阶段马氏体中的碳析出得很快，因此热电势变化十分剧烈。随着时间的增长，碳析出的速度减小并逐渐趋于停止，热电势的变化也就停止了。等温的温度愈高，马氏体中的碳析出的速度愈快，而且析出的愈多。热电势的变化规律和马氏体在回火时碳的析出规律完全一致，因而得到了良好的效果。

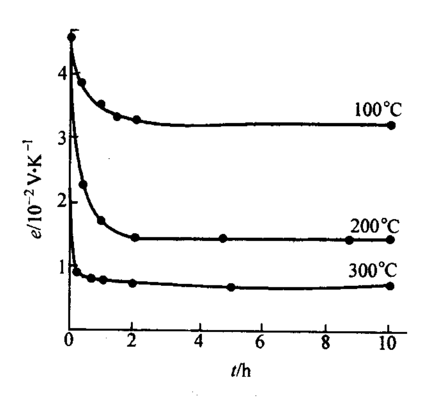


图 4.2-19 T10 钢淬火后在不同温度回火时热电势的变化

热电势测量还可以用于研究合金的时效、加工硬化、奥氏体的转变、不同牌号钢材的鉴别等。

3 电介质的介电性能

3.1 介质极化与介电性能

3.1.1 介质极化的基本概念

电介质系指在电场作用下，能建立极化的一切物质。当在一个真空平行板电容器的电极板间嵌入一块电介质时，如果在电极之间施加外电场，则可发现在介质表面上感应出了电荷，即正极板附近的介质表面上感应出了负电荷，负极板附近的介质表面上感应出正电荷，这种表面电荷称为感应电荷，也称束缚电荷。束缚电荷不会形成漏导电流。电介质在电场作用下产生感应电荷的现象，称之为电介质的极化。

组成电介质的粒子（原子、分子或离子）可分为极性和非极性两类。非极性介质粒子在没有外电场作用时，其正负电荷中心是重合的，对外不显示极性。当外电场作用时，粒子的正电荷将沿着电场方向移动，负电荷将沿着逆电场方向移动，形成电偶极子，如图 4.2-20 所示。设正电荷与负电荷的位移矢量为 $\boldsymbol{\mu}$，则可定义此偶极子的电偶极矩 $\boldsymbol{\mu} = q\boldsymbol{u}$，并规定其方向从负电荷指向正电荷。即电偶极矩的方向与外电场 E 一致。材料被极化后，电偶极子的方向都沿着外加电场的方向，因此在电介质表面上出现正负束缚电荷。外加电场越强，每个粒子的正负电荷中心的距离越大，粒子的电偶极矩越大。当外电场取消后，粒子的正负电荷中心又重合，束缚电荷也随之消失。

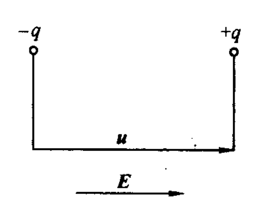


图 4.2-20 电偶极子

由极性分子组成的电介质，虽然每个分子都有一定的电偶极矩，但是，在没有外电场时，由于分子热运动，电偶极矩的排列一般是杂乱无章的，整个电介质呈电中性，对外也不显示极性。当对这种电介质施加外电场时，每个分子都将受到电力矩的作用，使各分子电偶极矩有转向外电场方向的趋势。转向后每一个偶极子的电偶极矩 $\boldsymbol{\mu}$ 应看作原极性分子偶极矩在电场方向的投影。因此，外电场越强，分子偶极子的排列就越整齐，电介质表面出现的束缚电荷也就越多，电极化的程度也就越高。当外电场取消后，电偶极矩的排列又处于混乱状态，介质表面的束缚电荷也随之消失。

单位电场强度下，介质粒子的电偶极矩的大小称为粒子的极化率，用 α 表示，即

$$\alpha = \frac{\mu}{E_{loc}} \tag{4.2-30}$$

式中，E_{loc} 为作用在微观质点上的局部电场，它与宏观外电场并不相同。α 表征材料的极化能力，只与材料的性质有关，其单位为 $F \cdot m^2$。

电介质材料在电场作用下的极化程度用极化强度矢量 P 来表示，它是介质单位体积中的感生电偶极矩，简称电矩，即

$$P = \frac{\sum \boldsymbol{\mu}}{V} \tag{4.2-31}$$

或

$$P = n_0 \bar{\mu} \tag{4.2-32}$$

式中，n_0 是单位体积中的偶极子数；$\bar{\mu}$ 是偶极子的平均电偶极矩。

由于材料极化后，紧靠极板的材料表面极化电荷密度在数值上等于极化强度 P 的负值，因此，材料的极化强度 P 的单位为 $C \cdot m^{-2}$。

对于线性极化，平均电偶极矩与作用在粒子上的局部电场强度 E_{loc} 成正比，即

$$\bar{\mu} = \alpha E_{loc} \tag{4.2-33}$$

所以

$$P = n_0 \bar{\mu} = n_0 \alpha E_{loc} \tag{4.2-34}$$

3.1.2 极化的基本形式

介质的总极化一般包括三个部分：电子极化、离子极化和偶极子转向极化。这些极化的基本形式又分为两种：第一种是位移式极化。这是一种弹性的、瞬时完成的极化，不消耗能量。电子位移极化、离子位移极化属这种情况；第二种是松弛极化。这种极化与热运动有关，完成这种极化需要一定的时间，并且是非弹性的，因而消耗一定的能量。电子松弛极化、离子松弛极化属这种类型。

（1）位移极化

1）电子位移极化　在外电场作用下，原子外围的电子云相对于原子核发生位移形成的极化叫电子位移极化。电子位移极化存在于一切电介质之中，极化建立时间非常短，与光振动周期相近，达 $10^{-14} \sim 10^{-13}$ 秒。它的极化机理可以表

述如下：当一原子或离子在外电场作用下，带负电的电子的运动轨道将反电场方向移动，而带正电的原子核将沿电场方向移动，这样正负电荷中心发生分离（或者说在外电场作用下，电子云发生形变，使正负电荷中心不重合），于是介质便成了一个具有偶极矩的系统，这偶极矩是在外电场作用下产生的，故称为感应偶极矩。

电子位移极化的性质具有一个弹性束缚电荷在强迫振动中所表现出来的特性。在交变电场下，设想一个质量为 m，带电为 $-e$ 的粒子，为一带正电 $+e$ 的中心所束缚，根据弹性振动理论，可以导出该粒子电子位移极化的极化率，即

$$\alpha_e=\frac{e^2}{m}\left(\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right) \tag{4.2-35}$$

当 $\omega\to 0$ 时，得静态极化率为

$$\alpha_e=\frac{e^2}{m\omega_0^2} \tag{4.2-36}$$

式中，ω 为振动频率；ω_0 为弹性偶极子的固有频率，可由共振吸收频率测出。由上两式可知，电子极化率跟频率有关。

2）离子位移极化　由离子构成的电介质在外电场作用下，除发生电子位移极化外，正、负离子将在有限范围内产生弹性位移。这种正离子相对负离子位移的结果，使介质具有一些偶极矩，这种极化称为离子位移极化。与电子位移极化类似，在电场中离子的位移仍然受到弹性恢复力的限制（这里恢复力包括离子位移引起的电场作用）。设正离子位移为 δ_+，负离子位移为 δ_-，δ_+ 和 δ_- 的符号相反，则感生的电偶极矩为

$$\mu=q\ (\delta_+-\delta_-) \tag{4.2-37}$$

$$\mu=\alpha_i E_{loc} \tag{4.2-38}$$

式中，α_i 为离子极化率；q 为离子电量。

在交变电场作用下，可导出离子位移极化率

$$\alpha_i=\frac{q^2}{M}\left(\frac{1}{\omega_0^2-\omega^2}\right) \tag{4.2-39}$$

令 $\omega\to 0$ 时，可得静态极化率为

$$\alpha_i=\frac{q^2}{M\omega_0^2}=\frac{q^2}{k} \tag{4.2-40}$$

式中，M 为离子质量；k 为弹性恢复常数。

离子式位移极化建立的时间很短，在 $10^{-12}\sim10^{-13}$ 秒内可以完成，这和晶体点阵内离子的固有振动周期很接近（强束缚离子的固有振动周期为 10^{-13} 秒）。这种极化从直流电场至 10^{12} 赫的交变电场范围内都会发生。由于离子式位移极化也是属纯弹性位移极化，故基本上不造成能量损失。

(2) 松弛极化

松弛极化虽然也是由于在电场的作用下造成的，但是它还与质点的热运动有关。例如，当材料中存在有弱联系的电子、离子和偶极子等松弛质点时，热运动使这些松驰质点作混乱分布，而电场力图使这些质点按照一定的规律分布，最后在一定的温度下达到动态平衡，在介质中建立起电荷的不均匀分布，使介质发生了极化，这就是松弛极化。这种极化的带电质点在热运动时移动的距离可与分子的大小相当，甚至更大些，它是通过一些障碍才能实现移动的。因此这种极化不但建立时间较长（可达 $10^{-2}\sim10^{-8}$ 秒），而且需要吸收一定的能量，是一种不可逆过程。在无线电频率特别是在较高的频率下，极化尚未完全建立，电场已发生交变，极化永远跟不上电场的变化。在高频下使用时有较大的能量损耗。

松弛极化包括离子、电子和偶极子松弛极化等，它多发生在晶体的有缺陷处或玻璃体内，有极性分子的物质也会发生。

1）电子松弛极化　电子松弛极化是由弱束缚电子引起的极化。晶格的热振动、晶格缺陷、杂质的引入、化学成分的局部改变等因素，都能使电子能态发生变化，出现位于禁带中的局部能级，形成弱束缚电子。如“F—心”就是由一个负离子空位俘获一个电子所形成的。“F—心”的弱束缚电子为周围结点上的阳离子所共有，在晶格热振动时，吸收一定的能量由较低的局部能级跃迁到较高的能级而处于激发态，连续地由一个阴离子结点转移到另一个阴离子结点，类似于弱联系离子的迁移。外加电场力图使这种弱束缚电子运动具有方向性，这就形成了极化状态。这种极化与热运动有关，也是一个热松弛过程，所以叫电子松弛极化。电子松弛极化过程不可逆，伴随有能量的损耗。

电子松弛极化和电子弹性位移极化不同，由于电子是弱束缚状态，所以极化作用强烈得多，即电子轨道变形厉害得多，而且因吸收一定能量，可作短距离迁移。

但弱束缚电子和自由电子也不同，不能自由运动，即不能远程迁移。因此电子松弛极化和电导不同，只有当弱束缚电子获得更高的能量时，受激发跃迁到导带成为自由电子，才能形成电导。可见，具有电子松弛极化的介质往往具有电子电导的特性。

电子松弛极化主要是折射率大、结构紧密、内电场大和电子电导大的电介质的特性。一般以 TiO_2 为基础的电容器陶瓷很容易出现弱束缚电子，形成电子松弛极化。含有 Nb^{+5}，Ca^{+2}，Ba^{+2} 杂质的钛质陶瓷和以铌、铋氧化物为基础的陶瓷，也具有电子松弛极化。

电子松弛极化建立的时间约为 $10^{-2}\sim10^{-9}$ 秒，当电场频率高于 10^9 Hz 时，这种极化形式就不存在了。

2）离子松弛极化　在离子型的电介质中，处于正常结点（即平衡位置）上的正、负离子能量最低，最为稳定，同时离子间的相互作用也很强，把离子牢固地束缚在结点上，这些离子称为强联系离子。它们在电场作用下，只能产生弹性位移。但是在玻璃态材料（如无机玻璃）、结构松散的离子晶体（如堇青石、莫来石）中以及晶体的缺陷和杂质区域，离子本身能量较高，易被活化迁移，称为弱联系离子。弱联系离子的极化可以从一个平衡位置到另一个平衡位置，当去掉外电场时，离子不能回到原来的平衡位置，因而是不可逆的迁移。这种迁移的过程可与晶格常数相比较，因而比弹性位移距离大。但离子松弛极化的迁移又和离子电导不同，松弛极化粒子仅作有限距离的迁移，它只能在结构松散区或缺陷区附近移动。

3）转向极化　转向极化主要发生在极性分子介质中。具有偶极矩 μ_0 的分子称为极性分子。无外加电场时，各极性分子的取向在各个方向的概率是相等的。就介质整体来看，偶极矩为零。当受到外电场作用时，偶极子发生转向，趋于和外电场方向一致。但热运动抵抗这种趋势，所以体系最后建立一个新的平衡。在这种状态下，沿外场方向取向的偶极子比和它反向的偶极子的数目多，所以整个介质出现宏观偶极矩。这种极化现象称为偶极子转向极化。

根据经典统计，求得极性分子的转向极化率

$$\alpha_{or}=\frac{\mu_0^2}{3kT} \tag{4.2-41}$$

式中，k 为弹性恢复常数；T 为温度。

转向极化一般需要较长时间，约为 $10^{-2}\sim10^{-10}$ 秒。对于一个典型的偶极子，$\mu_0=e\times10^{-10}$ C·m，因此 $\alpha_{or}=2\times10^{-38}$ F·m^2，比电子极化率（10^{-40} F·m^2）高得多。

3.1.3　介电常数

综合反映电介质材料极化行为的一个主要宏观物理量是介电常数 ε。它表示电容器（两极板间）在有电介质时的电容与在真空状态（无电介质）时的电容相比较时的增长倍数。



假设在平行板电容器的两极板上充以一定的自由电荷，当两极板间存在电介质时，两板的电位差总是比没有电介质存在时（真空）为低。这是由于介质的电极化，在表面上出现了感应电荷部分地屏蔽了极板上的电荷所产生的静电场的缘故。根据静电场理论，电容器极板上的自由电荷面密度用矢量 D 表示，并称之为电位移，其方向从自由正电荷指向自由负电荷，单位与极化强度一致。

在真空状态，极板上的电位移 D 与外加电场 E 的关系为

$$D=\varepsilon_0 E \tag{4.2-42}$$

式中，ε_0 称为真空介电常数，在 SI 单位制中 $\varepsilon_0=8.85\times10^{-12}\ \mathrm{F\cdot m^{-1}}$，在 CGS 单位制中 $\varepsilon_0=1$。

当两极板间充以均匀电介质时，由于电介质的极化作用，电位移 D 为

$$D=\varepsilon_0 E+P \tag{4.2-43}$$

实验结果表明，对各向同性的电介质，极化强度 P 与外加电场强度 E 成正比，并且方向相同，因此

$$P=\chi\varepsilon_0 E \tag{4.2-44}$$

式中，χ 为电介质材料的极化率，对于均匀的电介质材料，χ 是个常数，它定量地表示出材料被电场极化的能力，是材料宏观极化参数之一。

将上式代入式（4.2-43）有

$$D=\varepsilon_0 E+\chi\varepsilon_0 E=(1+\chi)\varepsilon_0 E \tag{4.2-45}$$

令

$$(1+\chi)\ \varepsilon_0=\varepsilon_r\varepsilon_0=\varepsilon \tag{4.2-46}$$

$$(1+\chi)\ =\varepsilon_r=\varepsilon/\varepsilon_0 \tag{4.2-47}$$

则有

$$D=\varepsilon E \tag{4.2-48}$$

此外，注意到 $P=\chi\varepsilon_0 E$ 中 E 为介质中的宏观平均电场，即可得到

$$P=\chi\varepsilon_0 E=(\varepsilon_r-1)\varepsilon_0 E=n_0\alpha E_{loc} \tag{4.2-49}$$

或

$$\varepsilon_r=1+\frac{n_0\alpha E_{loc}}{\varepsilon_0 E} \tag{4.2-50}$$

以上两式表示了电介质中与极化有关的宏观参数（χ，ε_r，E）与微观参数（α，n_0，E_{loc}）之间的关系。

上列各式中的 ε 和 ε_r 分别为电介质材料的介电常数和相对介电常数（ε_r 也简称介电常数，量纲为 1）。ε 和 ε_r 都是描述电介质材料极化性能的基本参数，它们是材料极化性能的平均值。对于均匀电介质，ε 和 ε_r 为常数。电介质的介电常数恒大于真空介电常数 ε_0，因此，电介质的相对介电常数 ε_r 也恒大于 1。一些常用材料的相对介电常数如表 4.2-3 所列。

表 4.2-3 常用材料的相对介电常数

材料	ε_r	材料	ε_r	材料	ε_r
石蜡	2.0～2.5	石英晶体	4.27～4.34	TiO_2 陶瓷	80～110
聚乙烯	2.26	云母晶体	5.4～6.2	$CaTiO_3$ 陶瓷	130～150
聚氯乙烯	4.45	NaCl 晶体	6.12	$BaTiO_3$ 陶瓷	1 700
天然橡胶	2.6～2.9	LiF 晶体	9.27	$BaTiO_3$ 晶体	1 600～4 500
酚醛树脂	5.1～8.6	TiO_2 晶体	86～170	Al_2O_3 陶瓷	9.5～11.2

以上所述是电介质在恒定电场作用下的性质。当电介质在正弦交变电场作用下时，E、D、P 均变为复数矢量，此时介电常数也变成了一个复数。如果介质中发生松弛极化，E 和 D、P 均有不同相位，矢量 D 和 P 往往滞后于矢量 E。

如果矢量 D 滞后 E 一个相位角 δ 时，则有

$$E=E_0 e^{i\omega t} \tag{4.2-51}$$

$$D=D_0 e^{i(\omega t-\delta)} \tag{4.2-52}$$

因为

$$D=\varepsilon^* E \tag{4.2-53}$$

所以

$$\varepsilon^*=\frac{D}{E}=\frac{D_0}{E_0}e^{-i\delta}=\varepsilon_S e^{-i\delta}=\varepsilon_s(\cos\delta-i\sin\delta)=\varepsilon'-i\varepsilon'' \tag{4.2-54}$$

式中，ε^* 为复介电常数；ε_S 为静态介电常数，$\varepsilon_S=\dfrac{D_0}{E_0}$。

复介电常数的实部和虚部分别为

$$\varepsilon'=\varepsilon_S\cos\delta \tag{4.2-55}$$

$$\varepsilon''=\varepsilon_S\sin\delta \tag{4.2-56}$$

在交变电场作用下电介质发生松弛极化时，介电常数变成一个复数。这表示在电介质中发生了能量损耗。若把存在松弛极化的电介质看成一个电容器，从电路的观点看，则电介质中的电流密度为

$$J=\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t}=\omega\varepsilon''E+j\omega\varepsilon'E=J_r+jJ_c \tag{4.2-57}$$

式中，$J_r=\omega\varepsilon''E$ 与电场强度 E 同相位，为有功电流密度，$J_c=j\omega\varepsilon'E$ 超前于电场强度 E 一个 $\dfrac{\pi}{2}$ 的相角，为无功电流密度，如矢量图 4.2-21 所示。复介电常数的实部 ε' 与无功电流密度成正比，因此和通常应用的介电常数的意义一致；而虚部 ε'' 则与有功电流密度成正比，表示电介质中能量损耗的大小。

由图可见

$$\tan\delta=\frac{J_r}{J_c}=\frac{\omega\varepsilon''E}{\omega\varepsilon'E}=\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{4.2-58}$$

实际上 $\tan\delta$ 表示单位无功电流中有功电流所占的比重。因为只有有功电流分量才导致能量损耗，于是 $\tan\delta$ 值越小，则表明介质材料中单位时间内损失的能量越小，反之，则越大，即转变为热量的功率越大。因此 $\tan\delta$ 被称为损耗角正切。因为 $\tan\delta$ 的数值可以直接用实验测定而和试样大小与形状无关，因此 $\tan\delta$ 是电介质在交变电场作用下最方便也是最重要的参数之一。

当电场强度和频率不变时，电介质的品质可由下式决定

$$\varepsilon''=\varepsilon'\tan\delta \tag{4.2-59}$$

ε'' 称为电介质的损耗因数。

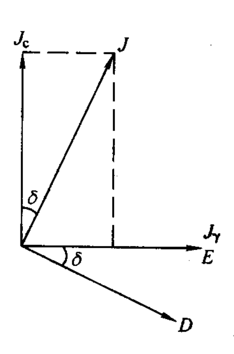


图 4.2-21 E、D 和 J 之间的相位关系

3.1.4 影响介电常数的因素

由式（4.2-48）可以看出，材料的介电常数与它的电极化强度有关，因此影响电极化的因素对它都有影响．

首先是极化类型的影响，电介质极化过程是非常复杂的，其极化形式也是多种多样的，根据产生极化的机理不同，有以下一些常见的极化形式：弹性位移极化、偶极子转

向极化、松弛极化、高介晶体中的极化、谐振式极化、夹层式极化与高压式极化、自发极化等等。介质材料以哪种形式极化，与它们的结构紧密程度相关。

环境对介电常数的影响，首先是温度的影响，根据介电常数与温度的关系，电介质可分为两大类，一类是介电常数与温度成强烈非线性关系的电介质，对于这一类材料很难用介电常数的温度系数来描述其温度特性。另一类是介电常数与温度成线性关系，这类材料可以用介电常数的温度系数 $TK\varepsilon$ 来描述其介电常数与温度关系。

介电常数温度系数是指随温度变化时介电常数 ε 的相对变化率，即

$$TK\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT} \tag{4.2-60}$$

因此可以直接根据介电常数 ε 与温度的关系进行计算。由于绝大部分电介质的介电常数与温度的关系本身并不精确，因此这种计算是不精确的，实际工作中常采用实验的方法来确定，通常是用 $TK\varepsilon$ 的平均值来表示

$$TK\varepsilon = \frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon_0\Delta t} = \frac{\varepsilon_t - \varepsilon_0}{\varepsilon_0\ (t - t_0)} \tag{4.2-61}$$

式中，t_0 为初始温度，一般为室温；t 为改变后的温度或元件的工作温度；ε_0、ε_t 分别为介质在 t_0、t 时的介电常数。

不同的材料具有不同的极化形式，而极化情况与温度有关，有的材料随温度升高极化程度增高；而有的材料随温度的升高其极化程度反而降低，因此，有些材料的 $TK\varepsilon$ 为正值，有些却是负值。以离子极化为主的材料随温度升高，其离子极化率增加，并且随极化增加的影响超过了密度降低对极化强度的影响，因而这类材料的介电常数有正的温度系数；而对只有电子极化的电介质，因温度升高，介质密度降低，极化强度降低，这类材料的介电常数的温度系数是负的。经验表明，一般介电常数 ε 很大的材料其 $TK\varepsilon$ 为负值，介电常数较小的材料其 $TK\varepsilon$ 值为正值。

对于用介电材料制成的电子产品，材料介电常数温度系数是十分重要的一个参量。

此外，介质的介电常数还与频率、电场强度有关。

3.2　电介质的介质损耗

3.2.1　电介质损耗的基本概念

任何电介质在电场作用下，总是或多或少地把部分电能转变成热能使介质发热。我们把电介质在电场作用下，在单位时间内因发热而消耗的能量称为电介质的损耗功率，或简称为介质损耗。

介质损耗是所有应用于交流电场中电介质的很重要的品质指标之一。因为介质在电工或电子工业上的重要功能是隔直流绝缘和储存能量。介质损耗不但消耗了电能，而且由于温度上升可能影响元器件的正常工作。例如用于谐振回路中的电容器，其介质损耗过大时，将影响整个回路的调谐锐度，从而影响整机的灵敏度和选择性。介质损耗严重时，甚至会引起介质的过热而破坏绝缘。从这种意义上说，介质损耗越小越好。如果介质是作为发热元件等其他用途时，那么对介质损耗的要求就不一样了。

为了制造低损耗的电介质，有必要研究介质损耗的物理过程，也就是了解哪些因素造成介质损耗，以及研究介质损耗随外界工作条件（如频率、温度等）而变化的规律。掌握了介质产生损耗的原因及其随环境条件变化的规律后，就可以根据各种不同情况，分别采取相应的措施，降低介质的损耗，使产品符合使用要求。

实际中所使用的绝缘材料都不是完善的理想的电介质，也就是说其电阻都不是无穷大的，在外电场的作用下，总有一些带电质点会发生移动而引起漏导电流，漏导电流流经介质时使介质发热而损耗了电能。这种因电导而引起的介质损耗称为“漏导损耗”。同时一切介质在电场中均会呈现出极化现象，除电子、离子弹性位移极化基本上不消耗能量外，其他缓慢极化（例如松弛极化、空间电荷极化等）在极化缓慢建立的过程中都会因克服阻力而引起能量的损耗，这种损耗一般称为极化损耗。

3.2.2　介质的损耗形式

由于介质损耗的原因是多方面的，所以介质损耗的形式也是多种多样的。当然各种不同形式的损耗是综合起作用的。为了弄清楚产生损耗的原因和影响因素，我们首先把介质中的损耗加以简化，对各种损耗形式分别加以研究，然后综合考虑。

（1）电导（或漏导）损耗

对于理想的电介质来说，应该不存在电导，亦即不存在电导损耗。但是实际工作中的电介质总是或多或少存在一些弱联系带电粒子（或空位），这些带电粒子在外电场作用下能沿着与电场平行的方向作贯穿于电极之间的运动，结果产生了漏导电流，使能量直接损耗。因此介质不论是在直流电压还是在交变电压作用下都会产生能量损耗。由于一切实用工程介质材料都有漏导电存在，因此，一切工程介质在电场作用下都有电导损耗发生。

在直流电压下，由于没有周期极化，材料的品质可以用体积电阻率 ρ_V 和表面电阻率 ρ_S 来描述。此时介质中的能量损耗（损耗功率）为

$$P = \frac{V^2}{R} = \frac{1}{\rho_V}E^2\,Sd = \sigma_V E^2\,Sd \tag{4.2-62}$$

式中，S 为介质两极板重合的面积，cm^2；d 为介质的厚度（即两极板间的垂直距离），cm；E 为电场强度，V/cm；σ_V 为体积电导率，$\Omega^{-1}\cdot cm^{-1}$。

单位体积中介质的能量损耗功率为

$$p = \sigma_V E^2 \tag{4.2-63}$$

在交流电压下，除电导（漏导）损耗外，还有缓慢极化也会造成损耗。我们考虑用一个理想电容器（不产生损耗的电容）和一个理想电阻来描述介质在交流电压下的损耗情况。利用交流电压下一般功率的计算公式可得到介质的损耗功率为

$$P = IV\cos\varphi = IV\sin\delta \tag{4.2-64}$$

式中，I 为流经介质的电流；V 为交变电压；φ 电流与电压间的矢量夹角；δ 为损耗角。

（2）极化损耗

当介质产生极化时，有几种极化形式可以引起介质损耗，例如松弛极化所造成的介质损耗就比较大，这种损耗发生在偶极子式结构电介质和在离子晶格不紧密的离子结构电介质中，它是由于粒子（偶极子或离子）在电场力的影响下克服热运动引起的。

根据松弛极化机制，松弛极化建立的时间较长，约为 $10^{-2}\sim10^{-3}$秒，因此极化所造成的电矩往往滞后于外加电场，这就是造成损耗的原因。

在电介质两边加上交变电压时，如果外加电压频率较低，介质中所有极化都完全能跟上外电场变化，则由极化引起的极板电荷正比于外加电压的瞬时值。即电压达最大值时，极板电荷也达最大值；电压降为零时，极板电荷也变为零；电压反向时，极板电荷也跟着反向。因此外加电压变化一周时，极板电荷为零，完全恢复原来状态，不产生极化损耗。

当外加电压频率较高时（即松弛极化建立的时间大于外加电压变化周期四分之一），极化跟不上电场变化，即电压达到最大值时，极化尚未完全建立，由极化引起的极板电荷也未达到最大值，外加电压开始减小时，极化仍然继续增大



至最大值后才减小。极板电荷也是这样，当电压降至零时，极化尚未完全消除，极板电荷不能降至零，仍然遗留有部分电荷，当外电场反向时，极板上遗留的部分电荷中和了电源对极板充电的部分电荷，并以热的形式发出，于是产生了能量损耗。

(3) 电离损耗

电离损耗（又称游离损耗）是由气体所引起的，含有气孔的固体介质在外加电场强度超过了气孔气体电离所需要的电场强度时，由于气体的电离吸收能量而造成损耗，这种损耗称为电离损耗。

电离损耗的功率可以用下式近似计算

$$P = Af\ (V - V_0)^2 \tag{4.2-65}$$

式中，A 为常数；f 为频率；V 为外施电压；V_0 为气孔内气体的电离电压。

上式只有当 $V > V_0$ 才适用。当外电压超过 V_0 时，随着外电场电压的增加，介质的损耗激剧增大，利用这一特点，我们可以判断介质是否含有气孔。电离损耗在超高压输电线路上表现得特别显著（称为电晕损耗），在每公里线路上可以造成几百至几千瓦的功率损失，使线路输送效率大大降低。

当固态绝缘物中含有气孔时，由于在正常条件下气体的耐受电压能力一般比固态绝缘物的低，而且电容率也比固态小。于是气孔中承受的电场强度比整个固态绝缘物中所承受的平均值要大。气孔中的气体往往容易产生游离，由于电介质损耗发热膨胀，可能导致整个固态绝缘物的热破坏和促使介质的化学性破坏造成老化。因此必须尽量减少介质中的气孔。

(4) 结构损耗

在高频电场和低温下，有一类与介质内部结构的紧密度密切相关的介质损耗称为结构损耗。这类损耗与温度关系不大，损耗功率随频率升高而增大。试验表明：结构紧密的晶体或玻璃体的结构损耗都很小，但是当某些原因（如杂质的掺入、试样经淬火急冷的热处理等）使它的内部结构变松散后，其结构损耗就会大大提高。如纯石英玻璃的结构损耗是很小的，但是加入少量的氧化物后，玻璃内部原来的紧密结构受到破坏，不少部位出现较大的空隙，而且排布更凌乱，这就使损耗大为增加。另外，以同一组成的玻璃经受不同的热处理条件，如退火（正常的，低温长期的，短期的）和淬火等，所引起的结构损耗按上述次序一个比一个增加。

(5) 宏观结构不均匀的介质损耗

工程介质材料大多数是不均匀介质。例如陶瓷材料就是如此，它通常包含有晶相、玻璃相和气相，各相在介质中是统计分布的。由于各相的介电性质不同，有可能在两相间积聚了较多的自由电荷使介质的电场分布不均匀，造成局部有较高的电场强度而引起了较高的损耗。但作为电介质整体来看，整个电介质的介质损耗必然介于损耗最大的一相和损耗最小的一相的损耗之间。

3.2.3 影响材料介电损耗的因素

影响材料介质损耗的因素可以分为两类。一类是材料结构本身的影响，如不同材料的漏导电流不同，由此引起的损耗也各不相同，不同材料的极化机制不同，也使极化损耗各不相同。我们这里主要讨论第二类情况，也就是外界环境或试验条件对材料介电损耗的影响。

对介质损耗的主要影响因素是频率和温度。首先讨论对漏导损耗的影响。漏导电流的存在，相当于材料内部有一个电阻，在电压的作用下因发热而产生损耗，由式（4.2-62）知其大小为

$$P = \sigma_V E^2 Sd$$

单位体积中介质的能量损耗为

$$p = \sigma_V E^2$$

它与电压的频率无关。

随温度的升高，介质的电导率也增大，通常成指数关系，即

$$\sigma = \sigma_0 e^{at} \tag{4.2-66}$$

$$P = P_0 e^{at} \tag{4.2-67}$$

式中，σ、σ_0 分别为温度 t 和 t_0 时的电导率；P、P_0 分别为温度 t 和 t_0 时的损耗功率；a 为温度系数，与介质的性质有关，其值在 0.001～0.1 范围。

对于极化损耗，电压的频率对它影响很大。根据极化建立需要的时间的长短，可以把极化分为快极化和缓慢极化两部分，快极化始终跟得上外加电场的变化，不产生损耗。缓慢极化滞后于外电场的变化会产生损耗，这时，介质中有电流流过，称为吸收电流，与之对应有一个等效电阻率 ρ_a，此时的介电常数为 ε_a，经等效电路计算可得，单位体积中介质损耗功率为

$$P = \frac{\omega^2 \theta^2 g}{1 + \omega^2 \theta^2} E^2 \tag{4.2-68}$$

式中，E 为电场强度；ω 为外电场角频率；$g = \frac{1}{\rho_a}$ 为吸收电流起始电导率；$\theta = \frac{\varepsilon_a \rho_a}{4\pi k}$ 为时间常数；$k = 9 \times 10^{11}$ 是一个常数。

由式中可以看出，当外电场的频率很低时，介质损耗为零。这时介质中各种极化都能跟上外电场的变化，介电常数达到最大值。

当外电场频率逐渐升高时，缓慢极化在某一频率后开始跟不上外电场的变化，此时缓慢极化对介电常数的贡献逐渐减小，由于缓慢极化滞后于外电场的变化而产生电能的损耗，使 P 随着频率的增大而增大。

当外电场的频率达到很高时，缓慢极化完全来不及建立，对介电常数没有贡献。损耗功率仅由起始电导率决定。

温度对损耗功率的影响是由温度对 θ 和 g 的影响来决定的。温度升高，使松弛极化容易发生，时间常数 θ 随温度的升高而减小。另一方面温度升高时电导率增大，即 g 随温度而增加。根据松弛极化机制，可以证明 θ、g 和温度有如下关系

$$\theta g = \frac{A}{T} \tag{4.2-69}$$

式中，A 为由介质性质决定的常数；T 是绝对温度。

温度很低时，松弛时间很长，松弛极化完全来不及建立，此时 P 很小。

当温度逐渐升高时，粒子热运动能增大，松弛时间逐渐减小，松弛极化也开始产生，因而 P 随着温度升高而增大。当温度升高到某一值后，松弛时间减小到使松弛极化在外加电压的半周内能完全建立，此时对介电常数的贡献最大，介电常数达到最大值。P 随温度的升高出现一极大值。

在一般使用的介质中，电导损耗往往与松弛极化损耗同时存在。频率、温度等因素对损耗的影响也是它们综合作用的结果。

3.3 介电性能的测量

介电性能是介电材料重要的性能，一般指介电常数 ε' 和损耗角正切 $\tan\delta$。对于不同的材料，在不同的条件下，其测量方法各不相同。

国标 GB 3389.7—86 规定了压电陶瓷材料在强交变电场作用下介电性能的测量方法。标准采用 1 kHz 高压西林电桥来测量，其测量原理图如图 4.2-22 所示，图中：U 为1 kHz 高压信号源；C_X 为被测试样；C_N 为标准电容器；R_3，R_4

为高频十进可变电阻箱；C_4 为十进可变电容箱；G 为零值指示器。

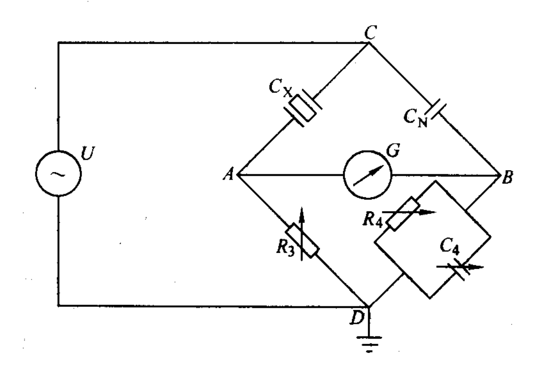


图 4.2-22　1 kHz 高压西林电桥原理图

当上图的电桥达到平衡时，下式成立

$$C_X = \frac{C_N R_4}{R_3}\left(\frac{1}{1+\tan^2\delta}\right) \tag{4.2-70}$$

$$\tan\delta = \omega C_4 R_4 \tag{4.2-71}$$

式中，C_X 为被测试样的电容量；C_N 为标准电容器的电容量；R_3，R_4 为电阻箱的电阻值；C_4 为电容箱的电容值；ω 为角频率。

当 $\tan\delta \leqslant 0.1$ 时，式（4.2-70）可用下式代替

$$C_X = C_N \frac{R_4}{R_3} \tag{4.2-72}$$

一般取 $\omega = 2\pi \times 1\,000$ rad/s，$R_4 = \frac{1\,000}{2\pi} \approx 159.2\,\Omega$，则有

$$C_X = C_N \frac{159.2}{R_3} \tag{4.2-73}$$

$$\tan\delta = C_4 \times 10^6 \tag{4.2-74}$$

根据式（4.2-73）可得

$$\varepsilon' = C_X \frac{t}{\varepsilon_0 A} = C_N \frac{159.2t}{R_3 \varepsilon_0 A} \tag{4.2-75}$$

式中，ε' 为相对自由介电常数；ε_0 为真空介电常数；t 为试样厚度；A 为试样的电极面积。

4　绝缘材料的抗电性能

4.1　强电场作用下绝缘材料的破坏

在强电场中工作的绝缘材料，当所承受的电压超过一临界值 $V_{穿}$ 时便丧失了绝缘性能而击穿，这种现象称为电介质的击穿，$V_{穿}$ 称为击穿电压（V）。通常采用相应的击穿场强来比较各种材料的耐击穿能力。材料所能承受的最大电场强度称为材料的抗电强度或介电强度，其数值等于相应的击穿场强（V/m），即

$$E_{穿} = \frac{V_{穿}}{d} \tag{4.2-76}$$

式中，d 为击穿处试样的厚度。

固体介质的击穿同时伴随着材料的破坏，而气体及液体介质被击穿后，随着外电场的撤消仍然能恢复材料性能。

材料的击穿电压除与材料本身的性质有关外，还与一系列的外界因素有关，如试样和电极的形状、外界的媒质、温度、压力等。因此 $E_{穿}$ 不仅表示材质的优劣，同时也反映材料进行击穿试验时的条件。

电介质的击穿形式有电击穿、热击穿和化学击穿 3 种。对于任一种材料，这 3 种形式的击穿都可能发生，主要取决于试样的缺陷情况及电场的特性（交流和直流、高频和低频、脉冲电场等）以及器件的工作条件。

介质在电场中击穿现象相当复杂，一个器件的击穿可能有多种击穿形式，但往往有一种是主要、决定的形式。

4.2　击穿形式

（1）电击穿

固体介质的电击穿理论是在气体放电的碰撞电离理论基础上建立的。在 20 世纪 30 年代，希伯尔（Hppel）和弗罗利赫（Frohlich）等人，在固体物理学基础上用量子力学为工具，逐步发展建立了固体介质电击穿的碰撞电离理论，其主要内容为：在强电场下固体导带中可能因冷发射或热发射而存在一些电子，这些电子一面在外电场作用下被加速获得动能，一面与晶格振动相互作用而加剧晶格振动，把电场的能量传递给晶格，当这两方面在一定温度和场强下平衡时，固体介质有稳定的电导，但当电子从电场中得到的能量大于损失给晶格振动的能量时，电子的动能就越来越大，直至电子与晶格的相互作用增强到能电离产生新电子，自由电子数迅速增加，电导不断增大，导致电击穿开始发生。

按击穿发生的判定条件不同，电击穿理论可分为："本征电击穿理论"（以碰撞电离开始作为击穿判据）和"雪崩电击穿理论"（以碰撞电离产生的电子数倍增到一定数值而足以破坏介质绝缘状态作为击穿判据）。

本征电击穿理论认为：电子从电场中获得能量的速率与电场强度 E 和电子能量 E_0 有关，可表示为 $A(E, E_0)$；而电子损失给晶格能量的速率与晶格温度 T 和电子能量 E_0 有关，可表示为 $B(T, E_0)$，电子获得和失去能量的速率相等时达到平衡状态，此时

$$A(E, E_0) = B(T, E_0) \tag{4.2-77}$$

当电场上升到使平衡破坏时，碰撞电离过程便立即发生，所以使式（4.2-77）成立的最大场强就是碰撞电离开始发生的起始场强，把这一场强作为介质击穿场强的理论即为本征电击穿理论。

雪崩电击穿理论有两类：一类是福兰兹（Frantz）提出的以隧道电流在强电场下增长导致介质温升达到一定温度作为介质隧道击穿的判据，而在工程实际中常以电流随电压的相对变化率 $\frac{dI}{dU}\bigg/\frac{I}{U}$ 达到一定数值作为经验击穿判据；另一类是赛兹（Seitz）提出的以电子崩传递给介质的能量足以破坏介质晶格结构作为击穿判据。其计算结果表明：由阴极出发的初始此电子在向阳极运动过程中，1 cm 内的电离次数达到 40 次而产生 10^{12} 个新电子时，介质便开始发生击穿，这也称为"四十代理论"。由"四十代理论"可以推断，当介质很薄时，碰撞电离不足以发展到四十代，电子崩已进入阳极复合，此时介质不能击穿，即这时的介质击穿场强将要提高。这就定性地解释了薄层比厚层介质具较高击穿场强的原因。

本征电击穿和"雪崩"电击穿一般很难区分，但理论上，它们的关系是明显的：本征电击穿理论中增加导电电子是继稳态破坏后突然发生的，而"雪崩"电击穿是考虑到高场强时，导电电子倍增过程逐渐达到难以忍受的程度，最终介质晶格破坏。

（2）热击穿

绝缘材料在电场下工作时由于各种形式的损耗，部分电能转变成热能，使介质被加热。若外加电压足够高，将出现器件内部产生的热量大于器件散发出去的热量的不平衡状态，热量就在器件内部积聚，使器件温度升高。升温的结果又进一步增大损耗，使发热量进一步增多。这样恶性循环的结果使器件温度不断上升。当温度超过一定限度时介质会出现烧裂、熔融等现象而完全丧失绝缘能力，这就是介质的热



击穿。介质内温度变化较慢时的击穿称为“稳态热击穿”；而介质短时间使用在脉冲电压下，介质内热量来不及散出时的击穿称为“脉冲热击穿”。

设介质的电导率为 σ，当介质施加有电场 E 时，若以 Q_1 和 Q_2 分别表示介质的发热量和散热量，以 E 和 T 分别表示外加电场强度和介质温度，则在某一临界电场强度 E_c 和临界温度 T_c 下，击穿刚巧发生，此时有

$$\left.\begin{aligned} Q_1(E_c,T_c) &= Q_2(E_c,T_c) \\ \left.\frac{\partial Q_1(E_c,T_c)}{\partial T}\right|_{T_C} &= \left.\frac{\partial Q_2(E_c,T_c)}{\partial T}\right|_{T_C} \end{aligned}\right\} \tag{4.2-78}$$

从而可以求解出介质热击穿的电场强度 E_c。

热击穿除和材料的特性（如 ε、$\tan\delta$、耐热性等）有关外，还有器件几何形状、散热情况、周围媒介温度因素有关。热击穿因为是热量积聚的结果，积聚热量需要经历一个过程，故热击穿不是瞬时完成。

（3）化学击穿

长期运行在高温、潮湿、高电压或腐蚀性气体环境下的绝缘材料往往会发生化学击穿。化学击穿和材料内部的电解、腐蚀、氧化、还原、气孔中气体电离等一系列不可逆变化有很大的关系，并且需要相当长时间，材料被“老化”，逐渐丧失绝缘性能，最后导致被击穿而破坏。

化学击穿有两种主要机理：一种是在直流和低频交变电压下，由于离子式电导引起电解过程，材料中发生电还原作用，使材料的电导损耗急剧上升，最后由于强烈发热成为热化学击穿。这种情况以含碱金属氧化物的铝硅酸盐陶瓷为甚。在较高温度和高压直流或低频电场下运行时，银电极能扩散而掺入陶瓷材料内部，还原形成枝蔓使电极距离缩短，甚至短路，器件因此丧失绝缘能力。另一种化学击穿是当材料中存在着封闭气孔时，由于气体的游离放出的热量使器件温度迅速上升，变价金属氧化物（如 TiO_2）在高温下金属离子加速从高价还原成低价离子，甚至还原成金属原子，使材料电子式电导大大增加，电导的增加反过来又使器件强烈发热，导致最终击穿。

4.3 影响抗电强度的因素

材料的抗电强度主要用材料的耐电强度来表示，其数值等于相应的击穿场强 $E_{穿}$。它除取决于材料的组成与结构外，主要受外界环境对 $E_{穿}$ 的影响。

首先是温度的影响，温度对电击穿影响不大，因为在电击穿过程中，电子的运动速度、粒子的电离能力等均与温度无关，因此在电击穿的范围内温度的变化对 $E_{穿}$ 没有什么影响。

温度对热击穿影响较大，首先温度升高使材料的漏导电流增大，这使材料的损耗增大，发热量增加，促进了热击穿的产生。此外，环境的温度升高使元器件内部的热量不容易散发，进一步加大了热击穿的倾向。

温度升高使材料的化学反应加速，促使材料老化，从而加快了化学击穿的进程。

从前面对介质损耗的讨论可知，频率对介质的损耗有很大影响。而介质损耗是热击穿产生的主要原因，因此频率对热击穿有很大的影响。在一般情况下，如果其他条件不变，则 $E_{穿}$ 与频率 ω 的平方根成反比，即

$$E_{穿} = \frac{A}{\sqrt{\omega}} \tag{4.2-79}$$

式中，A 是决定于试样形状和大小、散热条件及 ε 等因素的常数。

此外，器件的大小和形状、散热条件都对击穿有很大的影响。例如，为了提高热击穿场强，防止器件被击穿，可以采取强制制冷等散热措施，来增加器件的抗击穿能力。

4.4 抗电强度的测量与应用

抗电强度是绝缘材料的一个重要性能指标，因其数值受多种因素影响，为便于比较，必须在特定的条件下进行。国标 GB/T 1408.1—1999 规定了固体电工材料工频击穿电压、击穿场强和耐电压的实验方法。对试样的尺寸、电极形状、加压方式等都作了规定，其中击穿电压采用“连续均匀升压法”或“一分钟逐级升压法”进行，电压由低至高，使试样被击穿的电压即为击穿电压 $U_{穿}$，击穿强度量 $E_{穿}$ 可由式（4.2-76）求出。

耐电压为试样在一定电压作用下，在规定的时间内没有发生击穿的电压值和时间，分别以 kV 和 min 为单位。试验电压和时间由产品标准规定。

这种方法适用于测量固体电工绝缘材料如绝缘漆、树脂和胶、层压制品、云母及其制品、陶瓷和玻璃等，对不同的材料应采用不同的方法。

不同的产品对抗电强度有不同的要求，应根据需要选定。

5 半导体导电性的敏感效应

5.1 敏感效应

半导体的能带结构如图 4.2-23 所示，下面是已被价电子占满的允带，中间为禁带，上面是空带。因此，在外电场作用下不能导电，但是这是绝对零度时的情况。当外界条件发生变化时，例如温度升高和有光照射时，满带中有少量电子有可能被激发到上面的空带中去，在外电场作用下，这些电子将参与导电。同时，满带中由于少了一些电子，在满带顶部附近出现了一些空的量子状态，满带变成了部分占满的能带，在外电场的作用下，仍留在满带中的电子也能够起导电作用。满带电子的这种导电作用等效于把这些空的量子状态看作带正电荷的准粒子的导电作用，常称这些空的量子状态为空穴。所以在半导体中导带的电子和价带的空穴均参与导电，这是与金属导体的最大差别。因为半导体的禁带宽度比较小，数量级在 1 eV 左右，在通常温度下已有不少电子被激发到导带中去，所以具有一定的导电能力。因此，半导体的导电性受环境的影响很大，产生了一些半导体敏感效应。

半导体陶瓷，简称半导瓷，是重要的一类半导体材料，其导电能力介于金属与绝缘体之间。半导体陶瓷绝大部分由各种金属氧化物组成，由于这些金属氧化物多数具有比较宽的禁带（通常 $E_g > 3$ eV），故常温下它们都是绝缘体，要使它们成为半导体，需在禁带中形成浅的施主能级或受主能级，浅的施主能级或浅的受主能级所束缚的载流子，在室温下由于热激发的作用被激发到导带或价带，提高了陶瓷材料的载流子浓度，从而形成半导体陶瓷材料，这个过程叫做半导化过程。

金属氧化物的半导化途径有：①配料时掺入的外加成分，或由于原料不纯所带入的杂质，在其禁带内形成浅的施主杂质能级或受主杂质能级；②由于半导体陶瓷材料组分与严格的化学计量比相偏离而产生各种缺陷，如金属原子或氧原子缺位、填隙原子等，可在禁带内生成施主缺陷能级或受主缺陷能级。因此，在半导体陶瓷的制备过程中，通过控制化学计量比的偏离程度可以控制半导化。例如在氧气中烧结可以造成氧过剩，而在氮气或氢气中烧结可以产生氧不足，所以，改变烧结气氛就可以改变半导体陶瓷材料的化学计量比偏离程度，得到不同导电性能的半导体陶瓷。此外，化学计量比的偏离程度还与烧结温度、保温时间、冷却速率等工艺因素有关。

半导体陶瓷与其它电子陶瓷相比，具有两个独特性能：①一般电子陶瓷的晶粒电阻率与宏观电阻率接近，在10^{10} Ω·cm以上，而半导体陶瓷的晶粒电阻率与宏观电阻率并不一致，半导体陶瓷的晶粒电阻率比其它电子陶瓷要低得多，如边界层电容器的$SrTiO_3$半导体陶瓷其宏观电阻率高达$10^{11}\sim10^{12}$ Ω·cm，而晶粒电阻率低达10^{-1} Ω·cm。造成这种现象的原因是晶粒之间存在高绝缘的晶界层，这种夹层结构相当于减少了介质的有效厚度，也是使材料具有高表观介电系数的主要根源。②由于半导体陶瓷大多是多晶多相结构，主晶相一般为半导体，而晶界相可以是绝缘体或半导体，在晶粒边界处由于电子态的不同而形成空间电荷层造成能带弯曲，使半导体陶瓷晶粒的边界多数存在一定的界面势垒。这种界面势垒的性质，可以通过改变组分、工艺条件进行适当的控制。在外加电压作用下，半导体陶瓷中的载流子越过界面势垒而导电，其导电率不但与界面势垒有关，而且与工作时的光照、温度、湿度、气氛等环境条件有关，如果半导体陶瓷对某一环境条件或物理量特别灵敏，即可制成相应的半导体陶瓷敏感器件。

主要的半导体陶瓷有：热敏陶瓷、电压敏陶瓷、气敏陶瓷、湿敏陶瓷、光敏陶瓷、边界层电容器半导体陶瓷。

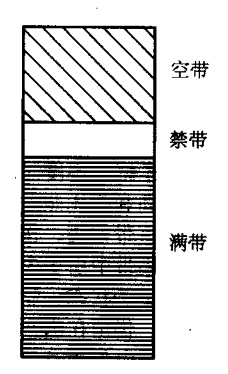


图 4.2-23 半导体能带填充情况示意图

5.2 热敏效应及应用

半导体的导电，主要是由电子和空穴造成的。温度增加，使电子动能增大，造成晶体中自由电子和空穴数目增加，因而使电导率升高。通常情况下电导率与温度的关系为

$$\sigma=\sigma_0 e^{-\frac{B}{T}} \quad (4.2\text{-}80)$$

电阻率与温度的关系为

$$\rho=\rho_0 e^{\frac{B}{T}} \quad (4.2\text{-}81)$$

式中，B为与材料有关的常数，表示材料的电导活化能。某些材料的B值很大，它在感受微弱温度变化时电阻率的变化十分明显。

有一类半导体陶瓷材料，在特定的温度附近电阻率变化显著。如“掺杂”的$BaTiO_3$（添加稀土金属氧化物）在其居里点附近，当发生相变时电阻率剧增$10^3\sim10^6$数量级。

利用半导体陶瓷的电阻值对温度的敏感特性制成的一种对温度敏感的器件，如热敏电阻器或热敏元件，它是温度传感器中的一种。根据热敏电阻器的电阻－温度特性，热敏半导体陶瓷可分为NTC（负温度系数）热敏陶瓷和PTC（正温度系数）热敏陶瓷等。

（1）NTC热敏陶瓷

此类陶瓷是由包括Mn、Cu、Ni、Fe等过渡金属氧化物，按照陶瓷工艺制成的。根据配方的不同，主要分为二元系Cu-Mn系材料、Co-Mn系材料等，三元系Mn-Co-Ni系材料、Mn-Cu-Co系材料等，四元系Ni-Cu-Co-Fe系等材料。它们的绝大多数是具有尖晶石结构的过渡金属氧化物固溶体。其分子通式为AB_2O_4，如对Ni-Cu-Co-Fe四元系，可表示为$(Ni_{1-y}Cu_y)(Co_{2-x}Fe_x)O_4$。在尖晶石结构的晶体中，单位晶胞实际上是由图4.2-24所示的8个小立方单元所组成，整个晶胞共有8个A离子，16个B离子和32个氧离子。小立方单元又可按金属离子位置的不同分为a型和b型两种不同结构，a、b小立方单元的结构于图4.2-25所示。

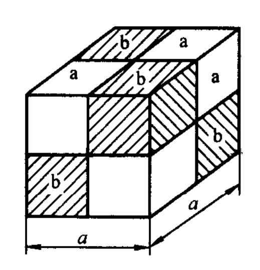


图 4.2-24 尖晶石结构中组成单位晶胞的8个小立方单元示意图

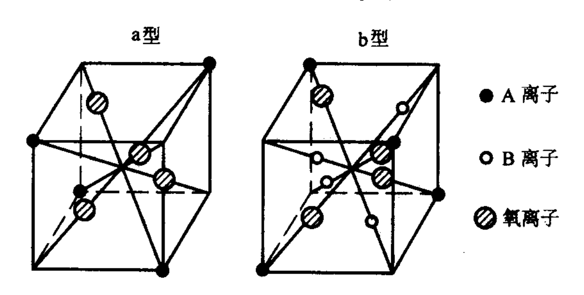


图 4.2-25 尖晶石结构中组成单位晶胞的小立方单元结构示意图

由于氧离子半径比金属离子半径大得多，因此尖晶石实际上是以氧离子密堆积而成的，金属离子则位于氧离子间隙中，氧离子的间隙可分为两类，第一类间隙为4个氧离子所包围，位于氧四面体的中心，称为a间隙，第二类间隙为6个氧离子所包围，位于八面体的中心，称为b间隙。按A离子（通常为2价金属离子）和B离子（通常为3价金属离子）占据a、b间隙的情况不同，可分为正尖晶石、反尖晶石和半反尖晶石。在正尖晶石中，a间隙全部为A离子所占据，b间隙全部为B离子所占据，其通式为$A^{2+}(B^{3+})O_4^{2-}$。在反尖晶石中，a间隙全部被B离子所占据，b间隙一半由A离子占据，一半由B离子所占据，其通式为$B^{3+}(A^{2+}B^{3+})O_4^{2-}$。而半反尖晶石则a间隙只由一部分B离子所占据，其通式为$(A_{1-x}^{2+}B_x^{3+})(A_x^{2+}B_{2-x}^{3+})O_4^{2-}$，金属离子的价数，除2、3价以外，也可能存在2、4价等，只要正离子的总价数等于8，满足电中性条件即可。

这种尖晶石结构的NTC热敏陶瓷的导电机理目前尚未完全弄清，一般用价键交换导电理论来解释。价键交换理论认为：导致热敏陶瓷产生高电导的载流子来源于过渡金属3d层电子，这些金属离子处于能量等效的结晶学位置上，但具有不同的价键状态，由于晶格能等效，当离子间距较小时，通过隧道效应的作用，离子间可以发生电子交换，称为价键交换。这种电子交换，电子云有一定的重迭，在它们之间很容易发生价键交换。处于四面体之间的金属离子由于离子之间的距离较大，电子云重迭很小，很难发生价键交换，在四面体与八面体位置之间的金属离子，不但晶格能不同，离子间距也大，就更难发生价键交换了。

对于正尖晶石，A^{2+}离子与B^{3+}离子处于不同的结晶学位置，由于不同的能量，离子间距离也大，显然不可能发生电子交换。至于八面体之间按理说可发生电子交换，即$B^{3+}+B^{3+}\rightarrow B^{2+}+B^{4+}$，但也因为这需要较大的激化能而难以



实现。因此，正尖晶石材料属于绝缘体，不能用来制造 NTC 热敏陶瓷。

对于全反尖晶石，只需很小的能量占据八面体位置的 A^{2+} 离子和 B^{3+} 离子之间，即发生电子交换，$A^{2+}+B^{3+}\rightarrow A^{3+}+B^{2+}$。故全反尖晶石具有最大的导电率，如全反尖晶石 Fe_3O_4 的导电率 $\sigma=1-2\times10^2$ S/cm。半反尖晶石的导电率介于正尖晶石与反尖晶石之间。只有反尖晶石和半反尖晶石才能用来制造 NTC 热敏陶瓷。

NTC 半导体陶瓷热敏电阻器的特性是多方面的，其应用也非常广泛：利用阻温特性的，如测温仪、控温仪和热补偿元件等；利用其伏安特性的，如稳压器、限幅器、功率计、放大器等；利用其热惰性的，如时间延迟器等；利用其耗散系数和环境介质种类与状态的关系的，如气压计、流量计、热导计等。

(2) PTC 热敏陶瓷

1950 年荷兰 Hayman 等人，在 $BaTiO_3$ 材料中掺入微量元素，如 Sb，La，Sm，Gd，Ho 等，其常温电阻率下降到 $10^{-2}\sim10^4\ \Omega\cdot$cm。与此同时当温度超过材料的居里温度，在几十度温度范围内，其电阻率增大 4～10 个数量级，即产生所谓 PTC 效应。

$BaTiO_3$ 是一种典型的钙钛矿结构。$BaTiO_3$ 系半导体陶瓷的制造方法与一般的电子陶瓷材料基本相同。只是对原材料的纯度、掺杂成分的均匀性及工艺过程的控制有较高的要求。持别是 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷与金属银电极的接触面电阻可高达 $10^3\ \Omega$，并有整流特性，故一般采用镀镍电极等，形成良好的欧姆接触。用 $BaTiO_3$ 制成的 PTC 热敏电阻器，其电阻率-温度（ρ-T）特性如图 4.2-26 所示；此外还有静态伏安特性；电流-时间特性和耐电压特性等。与热效应有关的参数有耗散系数、热时间常数和热容量。

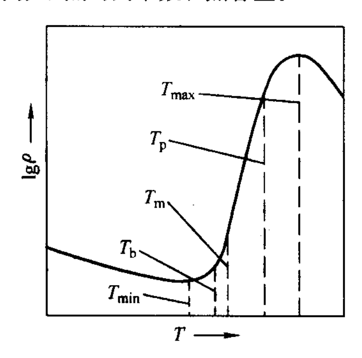


图 4.2-26　$BaTiO_3$ 系 PTC 热敏陶瓷的电阻率-温度（ρ-T）特性曲线示意图

为了制造性能优良的 PTC 热敏电阻，首先是使 $BaTiO_3$ 半导化，其途径有两条：①掺入施主杂质，选择化合价高于 Ba^{2+} 的元素取代 Ba^{2+} 位，如 La^{3+} 等，或者选择化合价高于 Ti^{4+} 的元素取代 Ti^{4+}，如 Nb^{5+} 等，无论那种情况都在禁带中形成施主能级，使 $BaTiO_3$ 成为 n 型半导体；②材料在还原气氛中烧结，使之产生氧缺位，因之在禁带中产生施主能级，在室温下形成 n 型电导；另外，在配料中引入适量的 Al_2O_3、SiO_2、TiO_2，这种 AST 玻璃相可以吸附或吸收原料中带入的对半导化有害的杂质，降低材料电阻率。在原料不纯的条件下，还可通过适当缩短最高烧结温度、保温时间、快速降温与阶段保温相结合等方法，在一定程度上降低材料电阻率。

$BaTiO_3$ 材料的居里温度为 120℃，电阻率-温度特性在居里温度发生突变，由于 $PbTiO_3$ 铁电材料的居里温度约为 500℃，故加入 PbO 可以提高居里温度，理论上可在 120～500℃之间调节。同理加入 Sr^{2+}、Sn^{4+}、Zr^{4+} 等离子，可使居里温度向低温移动。Pb^{2+}、Sr^{2+} 等离子都叫居里点移峰剂。

关于 $BaTiO_3$ 半导瓷的 PTC 效应至今没有一种成熟的理论解释，但是单晶材料没有 PTC 效应，可见 $BaTiO_3$ 半导瓷的 PTC 效应是晶界边界效应作用的结果。Heywang（海旺）假设在施主掺杂 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷的晶粒边界处存在着二维受主型表面态，这些表面态与晶界内载流子相互作用，从而在晶粒表面产生势垒层，这个表面势垒层的能带如图 4.2-27 所示。在耗尽假设的前提下，由泊松方程推得其势垒高度为

$$\varphi_0=e^2n_Db^2/2\varepsilon_0\varepsilon_{eff}=e^2n_S/2\varepsilon_0\varepsilon_{eff}n_D \qquad (4.2\text{-}82)$$

式中，n_D 是施主浓度；b 是耗尽层厚度；ε_0 是真空介电常数；n_S 是表面电荷密度。图中 E_C 是导带底，E_F 是费米能级。由式可见 φ_0 与 ε_{eff} 是相关的，在居里温度以下，ε_{eff} 高达 10 000 左右，φ_0 很低，但在居里温度以上时，由于介电常数按居里-外斯定律下降，所以 φ_0 就随之升高。另外，在居里温度以下时，由于产生自发极化，表面电荷被极化强度的垂直分量所补偿，使有效 n_S 大幅度下降，使 φ_0 随之大幅度下降；而在居里温度以上时，自发极化消失，因此有效的 n_S 增多，φ_0 进一步增高，故电阻率急骤上升。

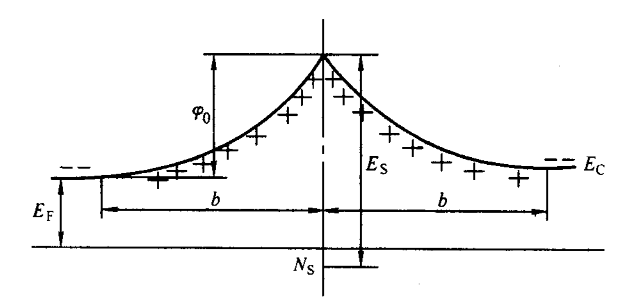


图 4.2-27　半导体陶瓷的晶粒边界处势垒层的能带示意图

海旺模型虽较为成功地解释了 PTC 效应，但有些实验现象还解释不了。Deniels（丹尼尔斯）等人又提出了晶粒表面钡缺位高阻层模型，但仍有它的局限性。

PTC 热敏电阻主要用于温度传感器、温度补偿、过热过电流保护、时间延迟元件、自动消磁、马达启动器和加热器等。

(3) 临界负温热敏材料

以 VO_2 为基本成分的多晶半导体材料，在 68℃附近电阻值发生突变，在狭小的温区内，电阻值随温度的增加而降低 3～4 个数量级，具有很大的负温度系数。阻值突变的温度称为临界温度 T_c，不同的材料其临界温度 T_c 不同，如 V_2O_3 的临界温度为 −100℃，Fe_3O_4 为 −150℃，VO_2 为 68℃，Ti_3O_5 为 175℃，V_3O_5 为 140℃。T_c 可以通过掺入适当的杂质提高或降低，如在 V_3O_5 中掺入 Ge 可将其 T_c 降到 100～140℃之间，掺入 2% 的 Ge，可使 T_c 降到 120℃左右。

在临界温度附近，阻值发生突变是由于材料的相变所致。如 VO_2 是金红石结构，温度大于 68℃时，为四方金红石结构，温度小于 68℃时为单斜结构。按能带模型来说，温度小于 T_c，材料为半导体能带结构。温度大于 T_c 时，则转变为导体能带结构。因此温度大于临界温度时，材料由半导体转变成导体，所以阻值突然降低。

用临界负温热敏材料，可制成临界 NTC 热敏电阻器（CTR）。CTR 可作温度开关和温控元件，用于通信机、起动器、火灾预报机、浪涌吸收器和延时器等。近来 NTC 热敏电阻、PTC 热敏电阻和 CTR 相互组合应用，可满足不同的需

要，这是热敏电阻的一个重要发展方向。

5.3 压敏效应及应用

某些半导体材料对电压的变化十分敏感，例如半导体氧化锌陶瓷，通过它的电流和电压之间不成线性关系，即电阻随电压而变。用具有压敏特征的材料可以制成压敏电阻器。往往用非线性系数来描述压敏电阻器的灵敏性，即

$$\alpha = \lg \frac{I_2}{I_1} \Big/ \lg \frac{U_2}{U_1} \qquad (4.2\text{-}83)$$

压敏电阻可用于过电压吸收、高压稳压、避雷器等。

(1) ZnO压敏陶瓷

1967年日本首先发现了ZnO-Bi_2O_3陶瓷晶粒间的晶界具有非线性的电压-电流特性即伏安特性。这种ZnO系电压敏陶瓷可以制成具有很高的非线性I-V（伏安）特性、大电流和高能量承受能力的压敏电阻器，而且制造工艺简单，价格低廉，是传统的SiC压敏电阻所不能比拟的。1986年全世界ZnO压敏电阻器的产量已达10亿只以上。

ZnO具有纤锌矿型晶体结构。在纤锌矿结构中，氧离子以六角密堆方式排列，锌离子占据了一半四面体的间隙位置，而且其排列关系与氧离子相同。事实上每个离子周围都不是严格四面体对称的，在c轴方向上，最近邻离子间的距离要比其它三个离子之间的间距稍小一些。

ZnO压敏陶瓷，以ZnO为主要成分，同时还加入其它的金属氧化物，$(100-x)$ ZnO + $x/6$（$Bi_2O_3 + 2Sb_2O_3 + Co_2O_3 + MnO_2 + Cr_2O_3$）是目前生产中使用的典型组分之一。

将配制好的原料，采用一般的陶瓷工艺烧结成所需要的形状和大小，烧结温度一般在1 200～1 300℃。加电极之后测量ZnO压敏陶瓷的伏安特性如图4.2-28所示。图中，在大于I_b的某一电流范围内，其电流与电压的关系为：$I=[V/C]^{\alpha}$。由式中可知，I-V特性是非线性参数α和C值来决定的，C值也称非线性电阻，单位是Ω。主要的电参数除非线性参数α、C外，还有①压敏电压$V_{1\,mA}$，是指当压敏电阻器流过规定的直流电流时所产生的端电压（漏电流为1 mA时的电压值）；②漏电流，是指在规定温度和最大直流电压下，流过压敏电阻器的电流；③通流容量，是指在规定条件下，允许通过压敏电阻器最大脉冲电流值。

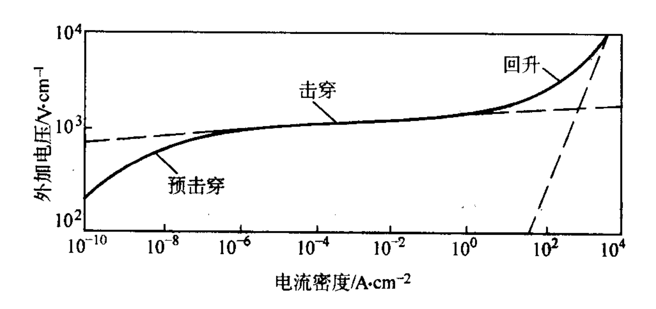


图4.2-28 ZnO压敏陶瓷的伏安特性曲线

ZnO半导体陶瓷的显微结构直接与陶瓷的组分和制造工艺相关。以上述典型组分为例，相组成随x值的不同而变化，当$x=3$时，非线性参数值最大，经过一定的烧结工艺制成的半导体陶瓷由下列四相组成：①溶解有少量Co和Mn的ZnO相；②溶解有Co、Mn和Cr的$Zn_7Sb_2O_{12}$立方尖晶石相；③溶有Co、Mn和Cr的$Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$的立方焦绿石相；④富铋相，它包括溶有Zn、Sb的β-BiO_3相和溶有Zn、Sb的δ-Bi_2O_3相。

不同组分在陶瓷显微结构中的作用不同。从以上相组成看出，无论是尖晶石、焦绿石还是富铋相，它们都是在三元系ZnO-Sb_2O_3-Bi_2O_3中形成的，故可将以上三种成分看成是非欧姆型ZnO半导体陶瓷的基本组分；其它氧化物添加剂，如MnO_2、Cr_2O_3和Co_2O_3只起改性作用。这些金属氧化物添加剂在晶粒内和晶界上作用不同，如溶解入ZnO中的Co有降低晶粒电阻率的作用；而存在于晶界层中的Co和Mn有提高α值的作用。

在四种相中，ZnO相是半导体陶瓷的主晶相，由于Zn的填隙和Co的溶入，使其具有n型电导特征，其晶粒电阻率在0.5～2.7 Ω·cm之间，目前都认为非线性的根源主要在晶界，但大电流下ZnO晶粒对其I-V特性有很大的影响。其它的晶界相或晶界层是非线性I-V特性的起因，但涉及到非线性I-V特性的具体起因，有人认为主要是由于富铋层引起的，但也存在不同的看法。

关于ZnO压敏陶瓷的导电机理，普遍认为是由于某种结型效应所致。在ZnO-ZnO晶粒间存在宽约2 nm的富铋层，并假定带有负电荷，晶粒表面处的能带发生弯曲，造成电子势垒。对于不含铋的ZnO压敏陶瓷，由于在晶界区中，通常都存在着化学计量比的偏离，晶格结构的紊乱和杂质的富集，因此存在有各种深能级陷阱，同样使晶粒表面处的能带发生弯曲，造成电子势垒。图4.2-29示出了ZnO晶粒表面能带弯曲情况。图中，b是耗尽层厚度，φ_0是势垒高度，它随外加电压而变化，其性质属于Schottky（肖特基）型势垒，由于两个肖特基势垒被分隔，所以称为分立的双肖特基势垒模型。

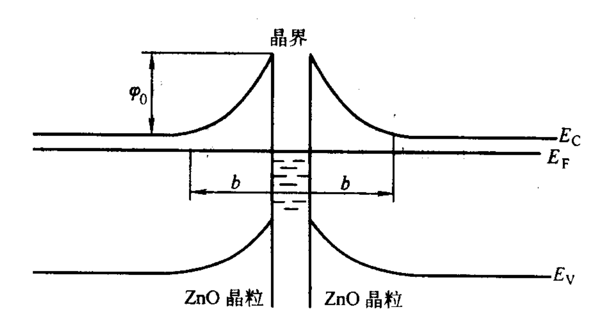


图4.2-29 ZnO晶粒表面能带弯曲情况

当ZnO压敏陶瓷受到电场作用时，分立肖特基势垒两边的能带将发生倾斜，如果一边的势垒施以反向偏压，那么另一边势垒将受到正向偏压的影响。在偏压的作用下，反向偏压一边耗尽层厚度加厚很多，而正向偏压一边的耗尽层则有所减薄。因此从反向偏压一边看的势垒高度比φ_0大得多，而正向偏压一边的势垒高度比φ_0要小一些。因而反向偏压势垒对非线性起决定性的作用，所以在讨论I-V特性时，应着眼于反向偏压势垒的情况。对于图4.2-28中I-V特性的三个区域，即预击穿区、击穿区和回升区，都可以采用分立双肖特基势垒模型加以解释，而且利用这一理论模型所得结果和实验结果，其变化规律相一致。但这一理论模型对有的实验现象尚不能解释，因此，关于ZnO压敏陶瓷的导电机理还需继续研究。

ZnO压敏电阻的应用十分广泛，现已成为家用电器、工业电子设备、通讯、汽车以及电力设备的过电压保护、稳压和浪涌电压吸收的主要元件。目前，通用型ZnO压敏电阻器已比较成熟，今后主要开发小功率、小电压的压敏电阻材料，可用于集成电路的过电压保护以及高能、高压压敏电阻器，如超高压输电系统的瞬态过电压保护。

(2) 电容-压敏复合功能材料

在电子电路中，往往需要将压敏电阻器与电容器并联，用于吸收浪涌电压、消除噪声等。因此，需要研制一种电容—压敏复合功能陶瓷材料。ZnO压敏电阻材料，虽具有压敏效应，但介电系数小，损耗角tgδ大（=5%～10%），缺乏



大的电容量；此外，当压敏电压小于 20 V 时，非线性系数很小（<2），缺乏压敏效应的功能。

$SrTiO_3$ 是钙钛矿型结构，它具有很高的静态电容，这种铁电陶瓷材料，特别适宜制作电容器，用 $SrTiO_3$ 系制成的边界层电容器，介电常数可高达 50 000～60 000，$\tan\delta$ 在 1%以内，但非线性系数很小，缺乏压敏效应的功能。1981 年以来，日本、美国和西欧等，先后利用 $SrTiO_3$ 系半导体陶瓷的晶界效应，研制成一种电容器兼压敏电阻器的复合功能器件。

研制这种复合功能器件，首先要研制 $SrTiO_3$ 复合功能材料，可采用高纯的 TiO_2 和 $SrCO_3$ 合成 $SrTiO_3$，并辅以添加剂，如从 Nb_2O_5、Ta_2O_5……中任取一种以上均可。其作用是降低晶粒电阻率；此外添加剂也可从 CuO、CeO_2、Na_2O……中任取一种以上，其作用是提高非线性参数，改变压敏电压；第三种添加剂是从 SiO_2、MnO_2……中任取一种以上，其作用是进一步提高非线性参数。四种组分按一定的比例混合，经过陶瓷工艺成形，在还原气氛中以 1 300～1 480℃的温度，烧结 1～5 h，使材料充分半导化，晶粒电阻率大约只有 0.1 Ω·cm，然后在 900～1 200℃下进行氧化处理，以便形成高阻的晶界层。这样即制得电容—压敏复合功能陶瓷材料。这种复合功能材料具有压敏电压低；在 3～120 V 之间，非线性参数大；在 5～35 V 之间，电容量很大，在 21～120 nF 之间。图 4.2-30 是 $SrTiO_3$-Nb_2O_5-CuO 系制造的复合功能器件的 *V-I* 特性曲线。

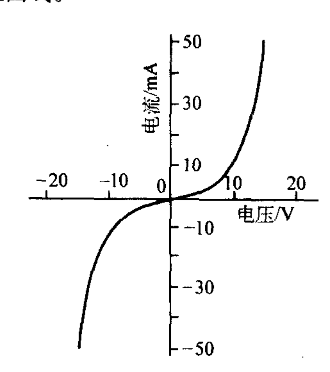


图 4.2-30 $SrTiO_3$-Nb_2O_5-CuO 系制造的复合功能器件的 *V-I* 特性曲线

复合功能半导体陶瓷的显微结构与烧成温度有关，如对含有 Nb_2O_5 和 CuO 的 $SrTiO_3$ 系材料，在 N_2+H_2 气氛中烧结，在 1 300℃下烧结样品的平均晶粒尺寸是 30 μm 左右，在 1 430℃下为 85 μm 左右，在 1 470℃下为 120 μm 左右。而晶粒尺寸对复合功能器件的电参数有很大影响，其典型数值如表 4.2-4 所示。

表 4.2-4 $SrTiO_3$ 的晶粒尺寸与复合功能器件电参数的关系

晶粒尺寸（平均值）/μm	视在介电常数	压敏电压/$V_{1\,mA}$	非线性参数 α
40	130 000	30	14.5
90	280 000	12	11.5
120	350 000	10	10.6

这种复合功能器件，不仅可以吸收浪涌电流，而且可以消除噪声，已应用于微型电动机、电子电路、电动控制和计算机等方面。

$SrTiO_3$ 系电容-压敏复合功能材料虽有许多特点，但必须在高温还原气氛中烧结，后期还必须在高温下再进行一次热氧化处理，才能形成晶界高阻层，因而使 $SrTiO_3$ 系复合功能器件的成本较高。另外该材料的耐浪涌能力差，易蜕变。正因为如此，1982 年开始，美国、日本、荷兰先后又开始研制 TiO_2 系电容-压敏复合功能材料，其特点是电压较低时具有较大的非线性系数，而且耐浪涌能力强，它不需要在还原气氛中烧结和进行高温热氧化处理，因而成本低廉加之性能非常稳定，是比较有前途的新型复合功能材料。

$SrTiO_3$ 系和 TiO_2 系材料的压敏导电机理，仍采用上述分立的双肖特基势垒模型。

5.4 气敏陶瓷及应用

气敏陶瓷是一种对气体敏感的陶瓷材料。1931 年人们就发现 Cu_2O 的电导率随水蒸气吸附而改变的现象，1962 年以后，日、美等国首先对 SnO_2、ZnO 半导体陶瓷气敏元件进行实用性研究，在薄膜气敏方面取得了突破。由于现代社会对易燃、易爆、有害、有毒气体的检测、控制、报警提出了越来越高的要求，这些促进了各种气敏陶瓷的发展。表 4.2-5 列出了已经实用的主要半导体气敏陶瓷材料。

表 4.2-5 主要的半导体气敏陶瓷材料

主体材料	添加物质	检测气体成分	使用温度/℃
SnO_2	PdO、Pd	CO、C_3H_8、C_2H_5OH	200～300
SnO_2+SnCl_2	Pd、过渡金属	CO、C_3H_8	200～300
SnO_2	PdO + MgO	还原性气体	150
SnO_2	Sb_2O_3、TiO_2	液化石油、城市煤气	250～300
SnO_2	V_2O_5	酒精、丙酮	250～400
SnO_2	Ti、Nb	C_3H_8	280
SnO_2	ThO_2	CO	200
SnO_2	Rh	H_2	97
SnO_2	Bi_2O_3、WO_3	碳化氢还原性气体	200～300
ZnO		还原性、氧化性气体	
ZnO	V_2O_5	酒精、丙酮	250～400
γ-Fe_2O_3		C_3H_8	350
γ-Fe_2O_3	Pt、Ir	可燃性气体	250
α-Fe_2O_3		可燃性气体	400～420
$BaTiO_3$	SnO_2、ZnO 稀土族	排气气体	100～400
Si_3N_4	Pt	CO	195
TiO_2		O_2	350～700
V_2O_5	Ag	NO_2	300
In_2O_3	Pt	可燃性气体	

主要的气敏陶瓷材料可分为两大类：金属氧化物气敏材料，主要有 SnO_2 系、ZnO 系、Fe_2O_3 系和复合氧化物（ABO_3）系；固体电解质气敏材料，主要是 ZrO_2 系。

（1）金属氧化物气敏材料

SnO_2 是研究较早又最为重要的一种气敏材料。SnO_2 属四方晶系，禁带宽度为 3.7 eV，是一种 n 型半导体。制备 SnO_2 粉料的方法很多，为了改善材料的气敏特性，粉粒的粒径要求在 0.5 μm 以下。采用陶瓷工艺可烧结型 SnO_2 气敏元件，也可制成厚膜 SnO_2 气敏元件。图 4.2-31 是一定条件下的 SnO_2 超微粒气敏元件的气体浓度-电阻特性示例，气敏元件的主要特性还有气体选择性、气敏响应和复原特性、灵敏度及长期稳定性等。

SnO_2 气敏材料对气体的吸附机理可分为物理吸附和化

学吸附两种。一般情况下，物理吸附和化学吸附同时存在。由实验得知，在室温下 SnO_2 能吸附大量气体，但其电导率在吸附前后改变不大，这说明在室温下物理吸附是主要形式，在100℃之后，电导率变化加快，到300℃左右达到峰值然后下降。以丙烷为检测气体，如 SnO_2 和 ZnO 气敏陶瓷检测灵敏度与温度的关系图 4.2-32 所示。这些现象表明，当温度高于100℃时，随着温度增加，化学吸附增加，温度高于300℃时，物理吸附和化学吸附同时减少，故电导率减小，灵敏度下降。从图中可以看出 ZnO 气敏材料也有类似现象。对于同一种气敏材料，当检测不同的气体时，发现其灵敏度与温度的关系各不相同，峰值温度各异。人们利用这种现象，选用不同的工作温度，以提高对某种气体检测的灵敏度。

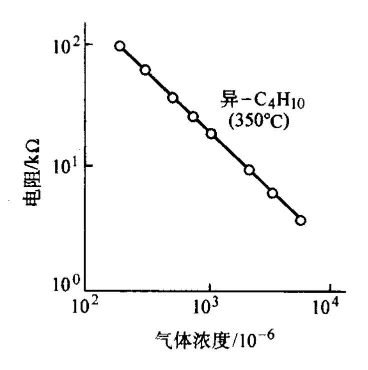


图 4.2-31 一定条件下的 SnO_2 超微粒气敏元件的气体浓度—电阻特性示例

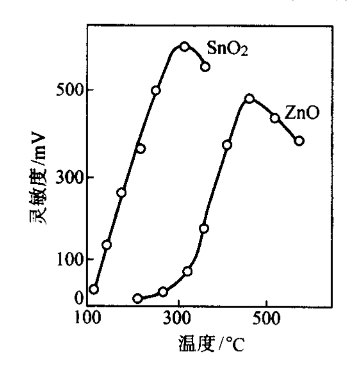


图 4.2-32 SnO_2 和 ZnO 气敏陶瓷检测灵敏度与温度的关系

SnO_2 等气敏元件都在较高的温度下工作，这不仅要消耗额外的加热功率，而且还会引起火灾，为了降低气敏元件的工作温度，甚至在常温下工作，必须大大提高气敏材料在常温下的灵敏度，为此要使用各种催化剂。SnO_2 气敏材料常用的催化剂有 Pd、Pt、ThO_2、SiO_2、CaO 等。如在 SnO_2 中添加 2*wt*%的 $PdCl_2$ 就可大大提高它对还原性气体的灵敏度。关于催化机理问题，人们尚未完全弄清楚，不过在 SnO_2 系中添加 $PdCl_2$ 起到催化作用，人们普遍认为是由于 SnO_2 中的钯大部分以 PdO 的形式存在，也有少量的 Pd 和 $PdCl_2$ 存在，而起催化作用的主要是 PdO。其原因是在较低的温度下，还原性气体与 PdO 接触时，PdO 本身被还原为金属 Pd 并放出 O^{2-} 离子，从而增加了还原性气体的化学吸附，由此提高了气敏材料的灵敏度。

金属氧化物气敏材料的导电机理还没有一个统一的理论模型，经过长期的基础研究，归纳为四种理论模型，从不同的角度来解释不同类型的半导体气敏元件工作原理：①能级生成理论，对于 SnO_2 和 ZnO 等 n 型半导体表面，当吸附还原性气体时，此时还原性气体将其电子给予半导体，使 n 型半导体内部电子增加，元件的电阻值减少。与此相反，当吸附氧化性气体时，元件的电阻值增加；②接触（晶）粒界位垒理论，该理论认为：气敏材料是半导体晶粒的结合体，根据多晶半导体的能带模型，在晶粒接触界面存在势垒，当晶粒接触界面存在氧化性气体时，势垒增大，当吸附还原性气体时，势垒变低，势垒高度变化可以认为是材料阻值变化的机理；③表面电荷层理论，其认为，由于金属氧化物表面结构的不连续性或晶格缺陷，在吸附不同气体后，将形成不同形式的表面能级。这些表面能级与金属氧化物本体能带之间有电子的接受关系，因而形成表面空间电荷层。由于吸收不同种类气体后空间电荷层的变化，从而引起气敏材料的电阻值变化；④整体原子价控制理论。它适用于 ABO_3 型的原子价控制复合氧化物气敏材料，因为上述能带模型解释不清原子价控制的导电机理。ABO_3 型复合氧化物其导电过程是通过 B 元素与氧的三维网状结构进行的，氧的离解作用可将网状结构的某一部分切断，一旦发生这种切断，复合氧化物的电阻值显著增加。

（2）固体电解质气敏材料

固体电解质的电导率为 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ S·cm^{-1}，离子运动活化能为 0.1 eV，且离子在固体中作快速运动。作为气敏材料主要是 ZrO_2 系，用以检测的气体是氧气。这种 ZrO_2 系氧传感器主要用于汽车发动机的空/燃比控制，按工作原理，可分为浓差电池型和电化学泵（极限电流）型，目前应用最多的是浓差电池型。这种氧传感器装在汽车排气管道中，并与三元催化剂净化系统联合使用，通过检测废气中的氧分压，从而把空/燃比控制在理想配比附近，起到净化排气和节能的作用。

气体传感器的种类很多，用途很广，主要用于防灾报警，如液化石油气的报警；防治公害，如大气污染、燃烧控制、计量检测和空气调节等。气敏陶瓷材料今后着重研究的方向是它的稳定性、可靠性和选择性。

5.5 湿敏陶瓷及应用

湿度，通常是指空气中水蒸气的含量。湿敏陶瓷材料的特点是：①测湿范围宽，基本上可实现全湿范围湿度测量；工作温度高，常温湿度传感器的工作温度在150℃以下，高温湿度测量可达800℃。②响应时间较快。③工艺简单。④成本低廉。因此，湿敏陶瓷是湿度传感器的主要材料。

湿敏陶瓷材料很多，如 $MgCr_2O_4$-TiO_2 系、TiO_2-V_2O_5 系、ZnO-Li_2O-V_2O_5 系、$ZnCr_2O_4$ 系、ZrO_2-MgO 系、ZrO_2 系、Fe_3O_4 系、水合磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 系等。这类湿敏陶瓷的感湿特征量多为电阻，而且除 Fe_3O_4 外，都具有负的湿敏特性，即随着环境湿度的增加而阻值下降。这些湿敏材料，按主晶相的结构可分为尖晶石型、钙钛矿型和其它结构的湿敏陶瓷。

（1）尖晶石型湿敏陶瓷

1978年，日本研制成功了 $MgCr_2O_4$-TiO_2 系烧结型湿度传感器，之后，中国也研制和生产了这种湿度传感器。湿度传感器的核心部分是 $MgCr_2O_4$-TiO_2 系感湿陶瓷，它是采用一般的陶瓷工艺制成的。具有多孔结构，其气孔大部分是晶粒间气孔，气孔直径随 TiO_2 添加量的增加而增大，平均气孔直径在 100～300 nm 之间，粒间气孔与颗粒大小有关，晶粒的平均粒径在 1 μm 左右。经汞压法测定各种不同配方的感湿陶瓷其气孔率在 20%～35%之间。经 x 射线衍射分析表明，感湿陶瓷的主晶相是 $MgCr_2O_4$ 相，此外还有 TiO_2 等相，说明感湿陶瓷是一种多晶多相材料。

$MgCr_2O_4$-TiO_2 系湿敏传感器的阻-湿特性及温度对阻-湿

特性的影响如图4.2-33所示。从图中看出，随着相对湿度的增加，阻值下降；其感湿温度系数为 $-3.8\times10^{-2}K^{-1}$；响应时间小于10 s。

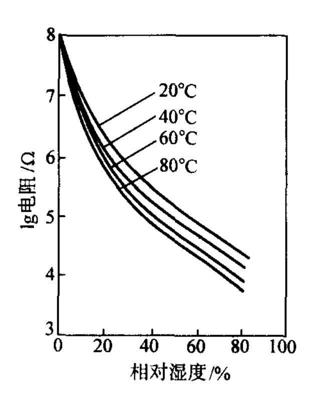


图4.2-33 $MgCr_2O_4$-TiO_2 系湿敏传感器的阻-湿特性及温度对阻-湿特性的影响

$MgCr_2O_4$-TiO_2 系等多种尖晶石型感湿陶瓷的湿敏机理，至今没有定论。日本新田恒治用质子导电理论解释湿敏特性。他认为感湿陶瓷中的变价离子对水分子的作用，使其离解出质子 H^+，表面吸附的水分越多，离解出的 H^+ 也就越多。因此，随着相对湿度增加，感湿陶瓷的电阻值下降。中国有人提出用电子导电理论来解释湿敏特性，认为半导体表面吸附水分子后，在材料的表面形成一种新的施主（受主）态，改变了原来的本征表面态，随着吸附的水分子增多，表面载流子浓度增加，感湿材料的阻值也就下降。1985年又有人提出电子-质（离）子综合导电模型，其要点是在低湿情况下，感湿陶瓷以电子导电为主；在高湿情况下，感湿陶瓷以离子导电为主；在中湿情况下是由电子导电向离子导电过渡的区域。电子-质（离）子综合导电模型的正确性，已得到部分实验的证实。

还有一类尖晶石材料，如 $MgFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 的复合氧化物，本来对湿度不灵敏，当掺有适当碱金属离子时，如 Li^+、Na^+、K^+，就可以改变 $MgFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 的物理特性和电特性。若用M表示Mg、Zn，用A表示碱金属，用 x 表示碱金属的摩尔数，则掺有碱金属添加剂的金属氧化物的通式可表示为 $(MO)_{1-x}(AO_{0.5})_x(Fe_2O_3)$，通过改变碱金属的含量（$x$ 改变），可改变感湿陶瓷的晶粒尺寸和气孔大小，使其对湿度非常敏感。从灵敏度、线性度和滞后现象看，当 x 值取 $0.02<x<0.05$ 时，可制成一种理想的电阻-湿度特性曲线，如图4.2-34所示。

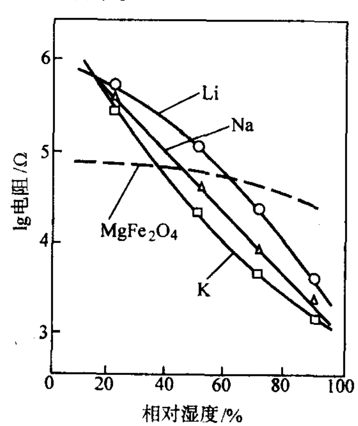


图4.2-34 $(MO)_{1-x}(AO_{0.5})_x(Fe_2O_3)$ 的电阻-湿度特性曲线
（M表示Mg、Zn，A表示碱金属，x 表示碱金属的摩尔数）

目前，最受重视的尖晶石型感湿陶瓷材料，是用 $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$ 制成的一种多孔玻璃-陶瓷湿敏材料，$ZnCr_2O_4$ 构成玻璃-陶瓷的骨架，$LiZnVO_4$ 感湿玻璃材料包裹在每个晶粒的周围，如图4.2-35所示。由于这种材料不易和极性水分子形成牢固的结合，在感湿体表面进行可逆的吸、脱湿，因此，无需进行加热清洗，且性能特别稳定。

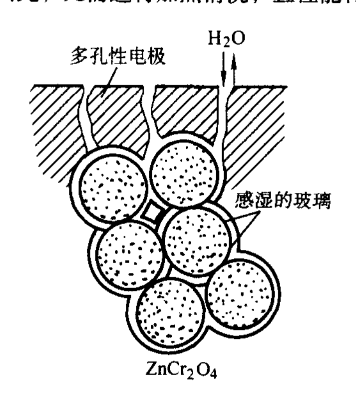


图4.2-35 $ZnCr_2O_4$-$LiZnVO_4$ 制成的一种多孔玻璃-陶瓷湿敏材料结构示意图

（2）钙钛矿型湿敏陶瓷

它主要用来制作高温湿度传感器。因为碱土金属离子有强烈的亲水性，所以感湿陶瓷的主晶相可以用碱土金属氧化物合成。这类湿度传感器在300℃干燥空气中的湿度灵敏度和电导率列于表4.2-6。从表中看出，高温下 $CaTiO_3$，$CaSnO_3$，$SrTiO_3$ 和 $SrSnO_3$ 具有较高感湿灵敏度。但电阻率太大，实际使用困难。应用价控原理，可以有效地改变这类材料的导电性，制成符合要求的湿敏陶瓷。所谓价控原理就是用镧部分地替代钙和锶，替代后试样的配方为 $Ca_{0.9}La_{0.1}TiO_3$，$Ca_{0.9}La_{0.1}SnO_3$，$Sr_{0.9}La_{0.1}TiO_3$ 和 $Sr_{0.9}La_{0.1}SnO_3$。这类湿度传感器的响应时间约为5 min，主要用于锅炉、烟囱和高温干燥方面。

表4.2-6 钙钛矿型氧化物的湿度灵敏度①

材料	湿度灵敏度	电导率（300℃）/$S\cdot cm^{-1}$	相对湿度
$CaTiO_3$	○	4×10^{-10}	52
$CaSnO_3$	○	1×10^{-11}	41
$CaMnO_3$	×	1×10^{-1}	53
$SrSnO_3$	○	2×10^{-9}	55
$SrTiO_3$	○	5×10^{-7}	56
$SrFeO_3$	×	8×10^{-3}	59
$BaTiO_3$	×	1×10^{-8}	57
$Ba_{0.998}Sb_{0.002}TiO_3$	×	5×10^{-10}	58
$LaCrO_3$	×	2×10^{-3}	52

①湿度的改变是在20℃从6%变化到59%RH（○—灵敏，×—不灵敏）。

（3）其他湿敏陶瓷

其它湿敏陶瓷材料很多：有常温下测量相对湿度的 TiO_2-V_2O_5 系湿敏陶瓷，使用温度0～150℃，测湿范围15%～100%RH；有高温下测量绝对湿度的 ZrO_2-MgO 湿敏陶瓷，工作温度400～700℃，测湿范围 $(1\sim10)\times10^{-6}$；有抗污染能力好，性能稳定的水合磷灰石 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 湿敏陶瓷；有微量水分测量的湿敏陶瓷，主要是 Al_2O_3 系和 Ta_2O_5 系，它们都依赖于电容随相对湿度变化而进行微量水分测量。近来还有人研制了 $LiFAl_2O_3$ 复合湿敏陶瓷。

陶瓷湿度传感器的应用如表4.2-7所示。

表 4.2-7 陶瓷湿度传感器的应用

应用	温度范围/℃	湿度范围/%
空调机	5~40	40~70
衣服干燥机	80	0~40
微波炉	5~100	2~100
磁带录像机	-5~60	60~100
车窗玻璃	20~80	50~100
医疗器械	10~30	80~100
保育器	10~30	50~100
纺织厂	10~30	50~100
干燥机	50~100	0~50
电子元器件制造	5~40	0~50
脱水食品	50~100	0~50
人工培育	-5~100	0~100
恒温恒湿槽	-5~100	0~100
无线电气象探测	-50~40	0~100
湿度计	-5~100	0~100

5.6 光敏陶瓷及应用

当光照射到半导体上时，在光子作用下，半导体材料因产生载流子而使电导增加，称为光电导效应。光电导效应可分为本征光电导和杂质光电导两种。对于本征半导体，如果入射光子能量 $h\nu \geqslant E_g$（禁带宽度）时，价带上端的电子就跃迁到导带，而在价带产生空穴，这种电子—空穴对就是产生附加电导的载流子源，这种光电效应称为本征光电导效应。对于杂质半导体，在杂质原子还没有全部电离的范围内，由于杂质能级的电子和空穴受到光的激发而产生自由载流子的非本征光电导效应又称为杂质光电导效应。

把光敏材料做成光敏电阻器，广泛应用于各种自动控制系统，如利用光敏电阻可以实现照明自动化。实际用来制造光敏电阻的半导体材料有：锗、硅、锑化铟、硫化镉、硫化铅、硒化铅等。

光敏陶瓷的主要材料是 CdS·CdSe 以及 CdS-CdSe 固溶体等。用这些材料可以制成半导体光敏电阻器。

光敏陶瓷及光敏电阻器的主要制造工艺是成膜、烧结、装配、老化等。成膜是将各种原材料按一定的比例配制成混合溶液，然后用喷枪将料液喷到基片上，在 100℃ 下烘干；在氮气氛中烧结，烧结温度 500~580℃，保温时间约10 min；装配过程包括蒸发电极、光敏片检测、粘贴光敏片、涂银、装配等工艺；老化的目的是使光敏电阻的性能稳定，通常是在标准光照度（一般为 2001x）、额定温度（60℃）下加上工作电压，连续 96 h 进行负荷老化。

CdS 光敏陶瓷被用作可见光范围内的光敏电阻器。CdS 的禁带宽度为 2.4 eV，这相当于峰值波长在 0.5~0.55 μm 的范围（相当于绿光）。CdS 材料要掺入 Cl^- 离子取代 S^{-2} 离子，形成施主能级，施主能级位于导带底下面约 0.03 eV 处，使 CdS 成为 n 型半导体，控制 Cl^- 的含量可以调节暗电导。另外，还需掺入离子 Cu^+、Ag^+、Au^+，通常是掺铜，铜离子形成深陷阱能级，距导带底为 1 eV，它作为陷阱中心起敏化中心的作用。由于 Cu 离子能级正处禁带中央上方附近，这就有利于它俘获空穴，减弱所带入杂质形成复合中心的复合作用。在 Cl^- 离子含量固定的情况下，随着掺铜量的增加，暗电阻迅速增加，而亮电阻增加较缓，因此增加了暗亮电阻比。掺铜量为 0.1at%时具有最高的相对灵敏度。CdS 中含铜量与光电导灵敏度的关系如图 4.2-36 所示。

光敏陶瓷材料的主要特性是光谱特性。CdS 的光谱特性与掺杂种类及掺杂量有很大关系，纯 CdS 的灵敏度的峰值在波长为 520 nm 处，掺 Cu、Ag 等杂质后，由于禁带中出现附加能级，因此峰值移到长波一侧；高掺杂时峰值波长可移至 600 nm 处。掺 Ag、Cu 的 CdS 光敏电阻器的光谱特性示于图 4.2-37。

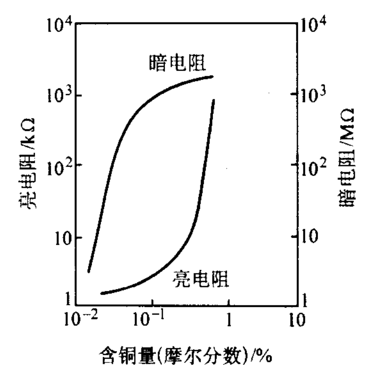


图 4.2-36 CdS 中含铜量与光电导灵敏度的关系

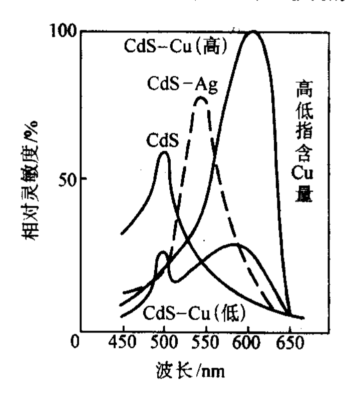


图 4.2-37 掺 Ag、Cu 的 CdS 光敏电阻器的光谱特

纯 CdSe 的峰值波长为 720 nm，它与 CdS 形成不同比例固溶体时，可使峰值波长在 520~720 nm 之间连续地变化，图 4.2-38 表示硫硒化镉固溶体的光谱特性。

除光谱特性外，光敏电阻器的其他特性还有照度特性、响应特性、温度特性和负荷特性等。光敏电阻器的应用十分广泛：利用照度特性的非线性制作控制元件，它可以在各种直流或交流电路中作光电控制用，如自动送料、自动给水、自动爆光、自动计数、自动报警等；用于红外光谱区的光敏器件称为红外探测器，红外探侧器的主要材料有 PbS、InSb 等。

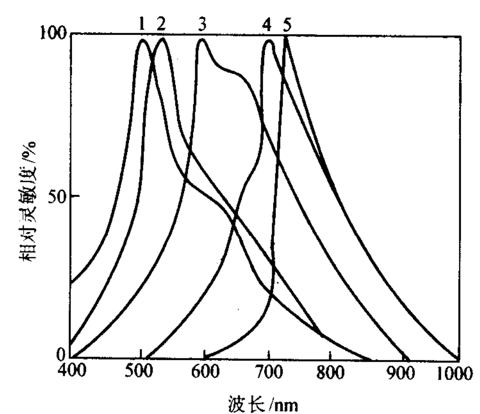


图 4.2-38 CdS 硫硒化镉固溶体的光谱特性

1—CdS 100%；2—CdS-CdSe 15%；3—CdS-CdSe 40%；4—CdS-CdSe 60%；5—CdSe 100%

编写：戴品强（福州大学）
李 强（福州大学）



第3章 材料的磁学性能

1 磁性的基本概念与基本量

1）磁介质　能够影响磁场的物质为磁介质。由于磁性是物质最基本的属性之一，各种物质都是磁介质。

2）磁介质的磁化　使原来不显磁性的物质，在磁场中获得磁性的过程称为磁介质的磁化。

3）分子电流　分子或原子中由电子运动所形成的电流。不论电子的运动多么复杂，通常可以用等效的环行电流来表示。物质的磁性可以用分子电流来说明，这种学说最先由法国物理学家安培提出，故分子电流也称为安培电流。每个分子电流具有磁矩，称为分子磁矩或原子磁矩。

4）磁化强度矢量　磁介质中某一点的磁化强度矢量$\vec{M}$等于该点处单位体积内分子磁矩的矢量和。若以$\sum \vec{m}_i$表示磁介质中某一点附近小体积ΔV中分子或原子磁矩的矢量和，则该点的磁化强度矢量为

$$M = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{\sum m_i}{\Delta V} \qquad (4.3\text{-}1)$$

5）磁场强度　有关磁介质中磁场的一个辅助矢量，介质中某点的磁场强度H等于该点的磁感应强度B与介质磁导率μ（$=\mu_0\mu_r$）之比。即$H=\frac{B}{\mu}$，或等于磁感应强度B除以μ_0与磁化强度M的矢量差，即$H=\frac{B}{\mu_0}-M$。磁场强度的单位在国际单位制中为安/米。另一种常用单位（即高斯单位制中的单位）称为奥斯特（Oe)，简称奥。1 A/m = $4\pi\times10^{-3}$ Oe。

6）磁化率　磁化强度M与磁场强度H之比，即

$$\chi_m = \frac{M}{H} \qquad (4.3\text{-}2)$$

式中，χ_m是量纲为1的量。

7）磁导率和相对磁导率　表征在外磁场的作用下物质磁化程度的物理量，通常令

$$\mu_r = 1 + \chi_m \qquad (4.3\text{-}3)$$

μ_r称为相对磁导率或相对导磁系数。而将$\mu=\mu_0\mu_r$称为磁介质的导磁系数或绝对导磁系数（绝对磁导率），μ_r是量纲为1的量，μ的量纲及单位与μ_0相同。

对于均匀介质，χ_m与μ_r为常数；如介质不均匀，χ_m与μ_r则是位置的函数；对于铁磁性物质χ_m与μ_r还是磁场强度的$\vec{H}$函数。

8）磁场能量　磁场具有能量，在真空中单位体积磁场的能量是

$$W_m = \frac{B^2}{2\mu_0} = \frac{1}{2}\mu_0 H^2 \qquad (4.3\text{-}4)$$

在材料中单位体积中磁场的能量为

$$W_m = \frac{B^2}{2\mu} = \frac{1}{2}\mu H^2 \qquad (4.3\text{-}5)$$

2 顺磁性与抗磁性

1）顺磁性物质　当它们处于外磁场中时呈现微弱的磁性，磁化后具有与外磁场同方向的附加磁场，它们具有正的磁化率，即$\chi_m>0$；相对磁导率大于1，即$\mu_r>1$。

2）抗磁性物质　也称反磁性，它们在外磁场中呈现微弱的磁性，磁化后的附加磁场与外磁场的方向的相反，具有负的磁导率，即$\chi_m<0$，相对磁导率小于1，即$\mu_r<1$。

几种物质的磁化率见表4.3-1。

表4.3-1　几种物质的磁化率

抗磁性物质	χ_m（18℃）	顺磁性物质	χ_m（18℃）
铋	-1.7×10^{-5}	锰	12.4×10^{-5}
铜	-0.108×10^{-5}	铬	4.5×10^{-5}
银	-0.25×10^{-5}	铝	0.82×10^{-5}
氢（20℃）	-2.47×10^{-5}	空气（1 bar，20℃）	30.36×10^{-5}

2.1 材料抗磁性与顺磁性的物理本质

2.1.1 原子的抗磁性与顺磁性

原子在磁场中，核外电子与磁场相互作用，沿磁场方向原子磁矩分量为（假设磁场方向沿z方向，大小为B_0）

$$\mu_z = -g_J M_J \mu_B - \frac{q^2 B_0}{4m}\sum_i \overline{(x_i^2 + y_i^2)} \qquad (4.3\text{-}6)$$

式中，g_J为郎德因子；M_J为原子核外电子总角动量在z方向分量的量子数；μ_B为波尔磁子；第二项中的求和是对原子核外所有电子求和，x_i，y_i分别代表第i个电子的x和y坐标。在量子理论中电子没有确定的位置坐标，只有在某个位置出现的概率，求和式表示的是第i个电子位置坐标的平方平均值。

式中第一项是原子固有磁矩在z方向的分量，第二项是由于磁场的诱导作用产生的感生磁矩，如果原子核外电子结构是饱和结构（即所有壳层都是满壳层），则$M_J=0$，即原子没有固有磁矩。第二项永远为负值，说明磁场感生磁矩是与外磁场方向相反的，这就是原子抗磁性的来源。对于具有非饱和电子结构的原子，固有磁矩在外磁场中的取向，从而形成原子的顺磁性。由于固有磁矩相比感生磁矩很大，因此如果原子具有固有磁矩，原子的抗磁性就被其顺磁性掩盖，因此只有具有饱和电子结构的原子其抗磁性才得以显现。但抗磁性是普遍存在的，只有原子具有非饱和电子结构时其具有固有磁矩才有可能显顺磁性。

2.1.2 材料的抗磁性与顺磁性

组成材料的原子和孤立原子的核外电子结构有大不同。由于形成共价键、离子键或金属键结合成分子或固体材料时，原子电子结构的最外的非饱和壳层由于失去电子或得到电子形成饱和结构，因此原来孤立原子具有的固有磁矩就可能消失，变成抗磁性的。

离子晶体以及它们的溶液的磁性的实验测定说明，每种离子具有基本上确定的磁化率，晶体的磁化率χ可以写成各种离子磁化率之和

$$\chi = \sum_i n_i \chi_i \qquad (4.3\text{-}7)$$

式中，n_i表示单位体积中i离子的数目。i表示第i种离子。

当原子组成金属时，如果离子实具有饱和电子结构（原子的所有内壳层也是满的，对于过渡族金属和镧系稀土金属不一定是这样），那么材料是抗磁性还是顺磁性还有取决于载流子（自由电子）的贡献。由于导带电子的自旋磁矩在磁场中的取向使载流子具有顺磁性，它们部分地抵消了内层离子的抗磁性，从而使金属的抗磁性比离子的抗磁性低。

载流子的顺磁性是由于电子的自旋磁矩在磁场中的取向引起的。半导体中导带电子浓度很低，磁矩取向服从玻尔兹

曼统计，其顺磁磁化率为

$$\chi = \bar{\mu}/B = n\frac{\mu_0\mu_B^2}{k_B T} \tag{4.3-8}$$

式中，n 为导带电子浓度。

金属中的电子是高度简并的，需考虑泡利原理的影响，服从费米－狄拉克统计规律。如图 4.3-1 所示，在 $T\to 0$ K 的低温极限时两种自旋的电子的能量分布，其中横坐标为 $N(E)/2$，因为能态密度 $N(E)$ 原来就同时记入两种自旋。阴影部分表示费米能级以下完全被电子填充，阴影部分的面积正好代表电子数目。

没有磁场时，自旋相反的两种电子数目相等，总磁矩为零，如图 4.3-1a 所示。存在外加磁场 B 时，平行和反平行的自旋磁矩在磁场中的取向能分别等于 $-\mu_B B$ 和 $\mu_B B$，所以，两种自旋的电子的能量图将发生移动，如图 4.3-1b 所示，相应的费米能级相差 $2\mu_B B$，显然电子的填充情况将调整，如图中箭头所表示，使两边费米能级最后相等，达到图中虚线的位置。也就是说，原来虚线以上的电子的磁矩将发生反转，由反平行转为平行于磁场。这部分电子的数目为

$$n = \frac{1}{2}(\mu_B B)N(E_F^0) \tag{4.3-9}$$

每个电子沿磁场方向的磁矩由 $-\mu_B$ 变成 μ_B，改变了 $2\mu_B$，所以产生的总磁矩为 $\mu_B^2 N(E_F^0)B$。磁矩的方向与外加磁场方向一致，所以是顺磁性的。磁化率为

$$\chi = \mu_0\mu_B^2 N(E_F^0) \tag{4.3-10}$$

称为泡利自旋顺磁性。

对于具有恒定有效质量 m^* 的近自由电子的情况，有

$$N(E_F^0) = \frac{3}{2}\frac{N}{E_F^0} \tag{4.3-11}$$

N 为电子总数，由此得到泡利顺磁磁化率为

$$\chi = \frac{3}{2}N\mu_0\frac{\mu_B^2}{E_F^0}\ (\text{近自由电子}) \tag{4.3-12}$$

由上式可知，由于泡利原理的限制，就每一个电子的贡献来说，金属中电子的顺磁性远小于非简并的情况。

在一般温度下，金属中电子的泡利顺磁性可以通过费米积分计算，总磁矩

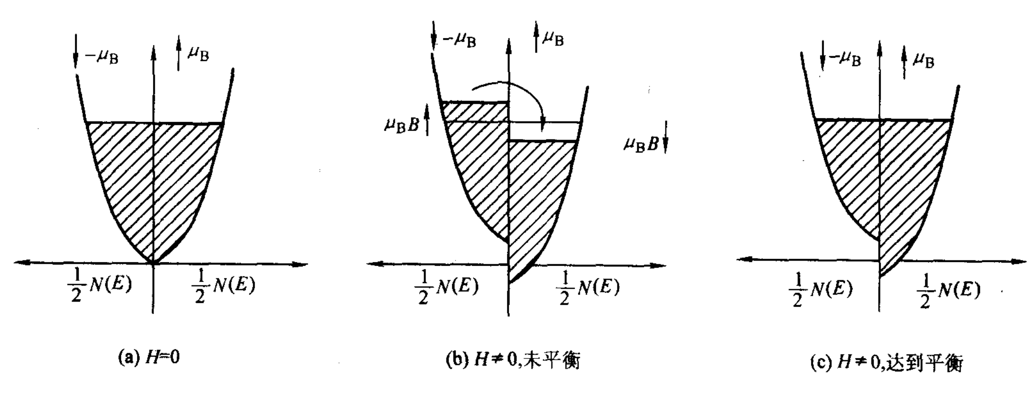
$$M = \mu_B\int f(E-\mu_B B)\frac{1}{2}N(E)\mathrm{d}E - \mu_B\int f(E+\mu_B B)\frac{1}{2}N(E)\mathrm{d}E$$
$$= \mu_B^2 N(E_F^0)B\left[1-\frac{\pi^2}{12}\left(\frac{k_B T}{E_F^0}\right)^2\right] \tag{4.3-13}$$

因为 $k_B T/E_F^0 \ll 1$，所以泡利顺磁磁化率随温度变化很小。金属中电子的顺磁性远小于非简并情况和不随温度变化的特性都来源于电子自旋取向变化只能发生在费米面附近。另一方面考虑金属中的自由电子是带有负电荷的粒子，运动的带电粒子在磁场中要受到作用。存在磁场时，电子运动的哈密顿量为

$$\hat{H} = \frac{1}{2m}(\vec{P}+q\vec{A})^2 \tag{4.3-14}$$

如果磁场方向为 z 轴，则能量本征值为

$$E = \epsilon_n + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} = \frac{(\hbar k_z)^2}{2m} + \left(n+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_0 \tag{4.3-15}$$



(a) H=0　(b) $H\neq 0$,未平衡　(c) $H\neq 0$,达到平衡

图 4.3-1　电子自旋顺磁性的分析

也就是说，根据量子理论，在 $x-y$ 平面内的圆周运动对应一种简谐运动，能量是量子化的，这些量子化的能级称为郎道能级。

对应自由电子近似，在没有磁场时，$x-y$ 平面内的电子运动具有准连续的能谱，在垂直磁场下，聚集成间隔为 $\hbar\omega_0$ 的分立能级，但量子态的总数不变，因此郎道能级应该是高度简并的。每一个郎道能级包含量子态的数目等于原来连续谱中能量间隔 $\hbar\omega_0$ 内态的数目。由于电子在磁场中运动形成量子化的郎道能级，而使电子系统的能量升高了，这就呈现出抗磁性，因而称为郎道抗磁性。利用自由电子近似，可以证明郎道抗磁性的磁化率为

$$\text{非简并情况：}\chi = \frac{1}{3}n\mu_0\frac{\mu_B^2}{k_B T}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \tag{4.3-16}$$

$$\text{简并情况：}\chi = \frac{1}{3}N(E_F^0)\mu_0\mu_B^2\left(\frac{m}{m^*}\right)^2 \tag{4.3-17}$$

比较泡利顺磁性的结果 4.3-8 和 4.3-12，可以得到载流子的总磁化率

$$\chi = \text{顺磁磁化率}\left[1-\frac{1}{3}\left(\frac{m}{m^*}\right)^2\right] \tag{4.3-18}$$

金属中电子的泡利顺磁性和郎道抗磁性，都是取决于费米面附近的电子，而金属的费米面的形状有可能是很复杂的，并不能利用近自由电子近似。在这种情况下郎道抗磁性的理论估算变得非常复杂。在实验上观察到金属铋、锑、锡、锌等具有反常抗磁性。

在很多半导体中，导带电子的有效质量 $m^* \ll m$，在这种情况下掺杂半导体中电子对磁化率的贡献将主要是郎道抗磁性。

以上讨论说明电子总是同时具有顺磁性和抗磁性的贡献，只是在不同材料中它们的相对比例可能不同。利用核磁共振实验可以直接测量出电子的泡利顺磁性，从而可以把电子的顺磁性和抗磁性的贡献区分开来。其测量原理为：由于电子的波函数在离子核位置不等于零，电子的自旋磁矩与核磁矩之间的相互作用能为 $\Delta E = a\bar{\mu}_e\mu_{I_z}$，其中 μ_{I_z}，$\bar{\mu}_e$ 分别表示核磁矩和电子泡利顺磁性的平均磁矩。这种相互作用使金属中核磁共振的频率发生移动，称为奈特（Knight）移动。测量金属元素的核磁共振的奈特移动，就可以确定电子的泡利顺磁磁化率。



2.1.3 顺磁性的统计理论

大量的气体、液体和固体的顺磁性，近似服从居里定律

$$\chi=\frac{c}{T} \tag{4.3-19}$$

不服从居里定律的情形，往往在很宽的温度范围内，较好地符合“居里－外斯定律”

$$\chi=\frac{c}{T+\Delta} \tag{4.3-20}$$

利用统计理论可以成功地说明居里定律的温度依赖关系。

在常温和一般磁场强度下，原子磁化率为 $\chi=\bar{\mu}_z\mu_0/B=\frac{\mu_0\mu_J^2}{3kT}$

可以看出，上式乘以单位体积的原子数目就是居里定律。通过测量居里系数 c 来确定原子固有磁矩 μ_J。

在极低温、强磁场条件下，有可能 $\beta=\frac{Jg_J\mu_B B}{kT}\gg 1$，当 $\beta\to\infty$ 时，有

$$\bar{\mu}_z=Jg_J\mu_B$$

也就是说平均磁矩不再随磁场增加而增加，处于饱和状态。但饱和磁矩并不等于固有磁矩

$$\frac{\bar{\mu}_{饱和}}{\mu_J}=\sqrt{\frac{J}{J+1}} \tag{4.3-21}$$

J 越小这种差别越大，这是量子效应，表示磁矩永远不能完全沿磁场方向取向。只有当 $J\to\infty$ 时过渡到经典极限。

上面的统计理论把磁性原子（或离子）看成是自由的，除去外磁场以外，不受其它的影响。实验证明稀土离子磁化率的实验结果基本与上述理论符合。因为稀土离子的轨道磁矩来源于比较靠内层的 4f 电子，较少受到外部其它离子的影响，所以比较符合自由磁矩的情况。

对于铁族离子实验结果与上述理论不一致，但如果只计入自旋磁矩而不考虑轨道磁矩，理论值就能很好地与实验值吻合。这种现象称为“轨道淬灭”。轨道淬灭与晶体场有关。原子或离子相互靠近排列成晶体，相邻原子或离子的电子云相互作用形成所谓晶体场，铁族离子的轨道磁矩来源于比较靠外的 3d 轨道，受晶体场的作用较大，这是造成铁族离子“轨道淬灭”根本原因。

2.2 影响材料抗磁性与顺磁性的因素

（1）温度的影响

温度对抗磁性一般没有什么影响，但当金属熔化、凝固，同素异构转变，以及形成化合物时，由于电子轨道的变化和单位体积内原子数量的变化，使抗磁磁化率发生变化。

温度对顺磁性影响很大，可以认为顺磁物质的磁化是磁场克服原子和分子热运动的干扰使原子磁矩排向磁场方向的结果，顺磁物质的磁化率与温度的关系服从居里或居里－外斯定律。

对于铁磁性物质来说居里点以上是顺磁的，磁化率与温度的关系是

$$\chi=\frac{C'}{T-\theta} \tag{4.3-22}$$

式中，θ 表示居里温度。

（2）相变及组织转变的影响

当材料发生同素异构转变时，由于晶格类型及原子间距发生了变化，会影响电子运动状态而导致磁化率的变化。例如，正方晶格的白锡转变为金刚石结构的灰锡时，磁化率明显变化。当材料发生其他相变时，也会影响磁化率，影响的规律比较复杂。

加工硬化对金属的抗磁性影响也很明显。加工硬化使金属的原子间距增大而密度减小，从而使材料的抗磁性减弱。例如，当高度加工硬化时，铜可由抗磁性变为顺磁性。退火与加工硬化的作用相反，能使铜的抗磁性重新得到恢复。

（3）合金成分与组织的影响

合金由不同元素和形式组成时对磁性会有很大影响，形成固溶体合金时磁化率因原子之间结合的改变而有较明显的变化。通常，由弱磁化率的两种金属组成固溶体时，其磁化率和成分按接近与直线的平滑曲线变化，如 Al-Cu 合金的 α 固溶体等。由抗磁性金属为溶剂、强顺磁金属（或铁磁金属）为溶质形成固溶体时，情况则比较复杂。当固溶体合金有序化时，由于溶剂、溶质原子呈现有规则的交替排列，使原子之间结合力随之改变，因而导致合金磁化率发生明显变化。

合金形成中间相（金属化合物）时，其磁化率将发生突变。如图 4.3-2 所示当 Cu-Zn 合金形成中间相 Cu_5Zn_8（电子化合物 γ-相）时，具有很高的抗磁磁化率，这是由于 γ-相的相结构中自由电子数减少了，几乎无固有原子磁矩，所以是抗磁性的。当形成合金时，在两相区范围内，其磁化率随成分的变化呈直线关系。

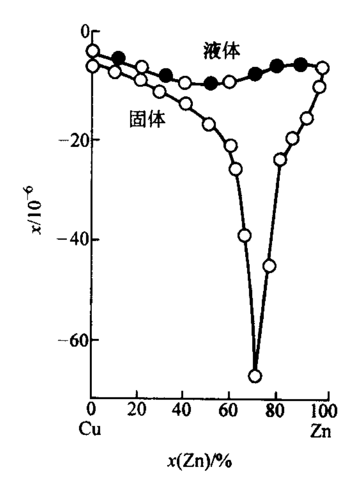


图 4.3-2 铜-锌合金的磁化率

2.3 抗磁与顺磁磁化率的测量及应用

2.3.1 用磁称法测量磁化率

由于抗磁与顺磁都很小，所以要用较灵敏的测量方法，通常采用磁称法进行测量。磁称也称为磁天平。磁天平的一端是置于不均匀磁场中的被测样品，另一端是灵敏测力机构。试样在不均匀磁场中被磁化后，将受到力

$$F_z=\chi VH\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}z} \tag{4.3-23}$$

通过测量试样的受力，标定磁场强度 H 和起延 z 方向的梯度，就能测量出抗磁和顺磁样品的磁化率 χ。

2.3.2 抗磁与顺磁分析的应用

磁性分析在材料科学中有着广泛的应用，特别是对于金属材料，合金的磁化率取决于其成分、组织和结构状态。可以通过磁化率的变化来分析合金组织的变化，以及这些变化与温度和成分之间的关系。这对研究有色金属及合金显得更为重要。

1）确定合金相图中的最大溶解度曲线　建立合金相图时需要确定固溶合金的最大溶解度曲线，根据单相固溶体的顺磁性比两相混合组织的顺磁性为高并且混合物的顺磁性与合金成分之间呈直线关系的规律。便可以定出合金在某一温度下的最大溶解度及合金溶解度曲线。

2）研究铝合金的分解　对于顺磁性合金，可以通过磁

化曲线的改变研究其分解的情况。例如对铝铜合金进行分析。

3 铁磁性与反铁磁性

3.1 铁磁性的原子组态和原子磁矩

铁磁性材料在外加磁场的作用下，可以产生很强的磁化，其磁化矢量与外加磁场的方向一致，但它与顺磁金属的磁化特性有显著的不同，这是由铁磁性材料的原子组态所决定的。

自然界中的铁磁性材料都是金属，它们的铁磁性来源于原子未被抵消的自旋磁矩和自发磁化。过渡金属的 3d 层和稀土金属的 4f 层都未被电子填满，因此这些金属原子都有剩余的自旋磁矩。在 3d 过渡中，铁、钴、镍是铁磁性材料，稀土元素中钕、钐等也都有磁性。表 4.3-2 列出它们的 3d 层电子填充情况。

锰、铬等其他一些元素也有剩余的自旋磁矩，但它们并不是铁磁性金属。这就是说，金属要具有铁磁性，它的原子只有未被抵消自旋磁矩还不够，还必须使自旋磁矩自发地同向排列，也即产生自发磁化。

表 4.3-2 铁、钴、镍原子的外层电子填充规律

金属元素	Fe	Co	Ni
原子外层电子分布	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
d 层电子填充规律	↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑ ↑	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑
未抵消自旋数	4	3	2

3.2 自发磁化

在没有外磁场的情况下，材料所发生的磁化称为自发磁化。金属内部的自发磁化是由于电子间的相互作用产生的。当两个原子相接近时，它们的 3d 层和 4s 层的电子可以发生交换位置，迫使相邻原子自旋磁矩产生有序排列。因交换作用所产生的附加能量称为交换能。交换能的大小与相邻原子磁矩的夹角有关，交换能的大小和正负决定了相邻原子磁矩有序排列的具体情况。对于铁、钴、镍和一些稀土金属，相邻磁矩同向排列时交换能量低，因此这些金属磁矩易形成自发同向排列，形成自发磁化。锰、铬、γ-Fe 金属相邻磁矩反向排列时能量更低，因此其自发形成磁矩反向排列，显示出反铁磁性。

3.3 磁各向异性与磁致伸缩

铁磁性物质在磁化时具有两个很重要的特征，即具有磁各向异性和磁致伸缩效应。

当铁磁性物质磁化时，沿不同方向磁化所产生的磁化强度不同，即沿不同方向磁化所消耗的磁化功不同。也就是说磁化矢量 M 在不同晶向上有不同的能量，M 沿易磁化方向时能量最低，沿难磁化方向时能量最高。磁化强度沿不同晶轴方向的不同称为磁晶的各向异性能。

铁磁物质磁化时，沿磁化方向发生长度的伸长或缩短的现象称为磁致伸缩效应。磁致伸缩效应的大小用磁致伸缩系数 λ 表示：定义为沿磁化方向长度的改变除以铁磁体的原始长度。有正磁致伸缩。λ 为正值，铁就属于这种情况。负磁致伸缩，λ 小于零，镍属于这种。随外磁场强度的增强，铁磁体的磁化强度增强，这时 $|\lambda|$ 也随之增大，当磁化强度达到饱和值 M_s 时，$\lambda=\lambda_s$，λ_s 称为饱和磁致伸缩系数。对于一定的材料，λ_s 是一个常数。实验表明，对 $\lambda_s>0$ 的材料进行磁化时，若沿磁场方向加以拉应力，则有利于磁化，而加压应力则阻碍其磁化；对于 $\lambda_s<0$ 的材料，则情况相反。

λ 也是一个具有各向异性的物理量，如单晶铁和单晶镍沿不同晶向磁化时，其 λ 值不同。

3.4 磁畴结构

在铁磁性物质中，存在着许多微小自发磁化区域，称为“磁畴”。在没有外磁场时，通常磁畴呈现细小扁平的薄片状或细长的棱柱状，尺寸大约为 10^{-6} mm³，磁化矢量指向易磁化方向。一个磁畴本身的自发磁化方向与晶体的方向密切相关。每一种晶体都有它的“易磁化方向”，沿易磁化方向自发磁化的能量最低，所以一般磁畴的自发磁化倾向于沿晶体的易磁化方向。铁和镍都是立方对称晶体，铁的易磁化方向是沿立方轴的方向，而镍的易磁化方向则是沿立方对角线。钴是六角对称的晶体，它的易磁化方向就是六角对称轴。

在经过抛光的铁磁体表面上，滴上含有细铁粉末的胶体液后，由于磁化方向不同的磁畴界面处，存在强的局部磁场，吸引磁粉集中到畴界附近，因此，在显微镜下面可以直接观察到由磁粉勾画出的磁畴图形。

在多晶体中，一个晶粒内可能有数个磁畴，在磁场的作用下磁畴的大小和方向都可能发生变化。促使铁磁体的自发磁化分割成为磁畴的根本原因是：分割成若干小磁畴的铁磁体的静磁能比整体自发磁化产生的静磁能低。磁畴的大小主要与以下三种因素有关：

1）交换能的作用　根据交换能最低的原则，铁磁性物质相邻原子磁矩应同向排列，因此交换能的作用使磁矩同向排列。

2）静磁能的作用　但如果整块单晶体都形成一个大磁畴，则单晶体就形成一个大磁体，形成很强的磁场，使系统具有很高的静磁能，从而使系统趋向与不稳定，如果自发磁化区域减小，不同磁化区域磁化方向不同，磁场相互抵消，将降低系统的静磁能，因此静磁能的存在使自发磁化的区域有减小的趋势；

3）畴壁能的作用　相邻的不同的磁畴间具有畴壁，具有高的畴壁能，如果磁畴太小将使体系具有太多的畴壁和畴壁能，使体系的能量升高，因此磁畴不能太小。

3.5 磁化曲线与磁滞回线

铁磁金属的磁化曲线与顺磁性金属有很大不同，其磁化曲线比较复杂，并且还具有不可逆磁化存在。

表征铁磁介质的磁化强度 M 与磁化场强 H 之间关系的曲线。设介质在磁化场 H 等于零时，处于未磁化状态（$M=0$），在逐渐增加磁化场 H 的过程中 M 随之增加，开始 M 增加缓慢，见图 4.3-3 中 OA 段，经过一段急剧增加的过程（AC 段）又缓慢下来，再继续增大磁化场 H 时，M 几乎不再增加，这时介质磁化已经达到饱和，饱和时的磁化强度称为饱和磁化强度，通常用 M_s 表示。从未磁化到饱和磁化的这段曲线 OS 称为铁磁质的起始磁化曲线。

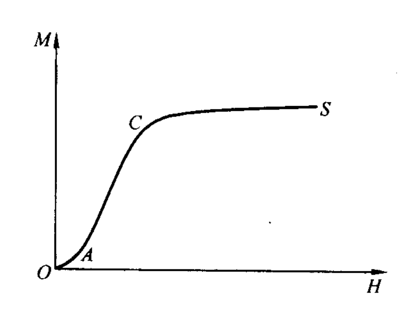


图 4.3-3 起始磁化曲线

当铁磁材料的磁化达到饱和后，将磁化场 H 减小，则磁化强度 M 或磁感应强度 B 并不沿原来的磁化曲线下降，



而是从低于上升时的速率下降，如图4.3-4所示。如 H 降至零，B 并不减小到零，而是降至一个值 B_r，这时样品已保有永磁性，称为 B_r 剩余磁感应强度。当加反向磁场时，B 又减小，当反向磁场达到某一值（图中 e 点），$B=0$，e 点对应的磁场强度 H_c 称为矫顽力。从具有剩磁状态到完全退磁状态这一段曲线 cd 称为退磁曲线。当 H 在负方向增加时，磁化将沿曲线进行，直到 f 点，那里的 B 和 H 与 b 点的值相同，但方向相反，但 H 又倒转变化方向时磁化将沿曲线 $fghb$ 变化，整个回线 $bcefghb$ 称为磁滞回线。如果磁滞回线是从正常磁化曲线上的一点，比如 a 点开始，那就有完全落在较大回线之内的一个较小的磁滞回线。比如中间那条虚回线。

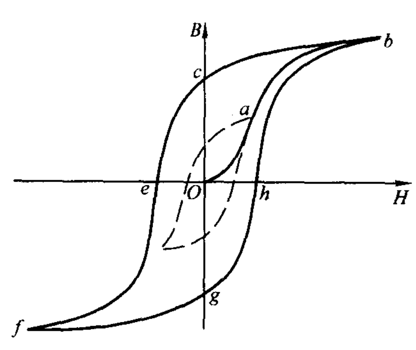


图 4.3-4 磁滞回线

联结各条对称的磁滞回线的顶点所得的曲线，如图4.3-5中实线所示，称为平均磁化曲线，也称基本磁化曲线。各种铁磁质都有确定的平均磁化曲线，通常参考书或手册中所列的磁化曲线一般也是指这种平均磁化曲线。

铁磁性材料中，相对磁导率随磁场强度的变化而变化，其变化关系如图4.3-6所示，最初 μ_r 迅速地随磁化场的增加而增加，达到极大值 μ_{max} 之后开始减小，当磁场强度 H 很大时，μ_r 接近于1。我们把 $H=0$ 时的磁导率 μ_1 称为起始磁导率。μ_{rmax} 称为最大磁导率。

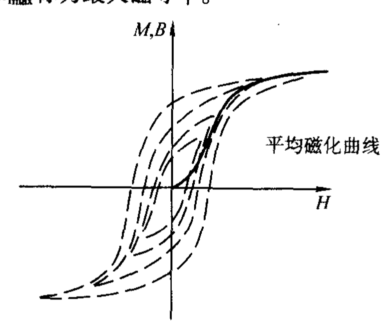


图 4.3-5 平均磁化曲线

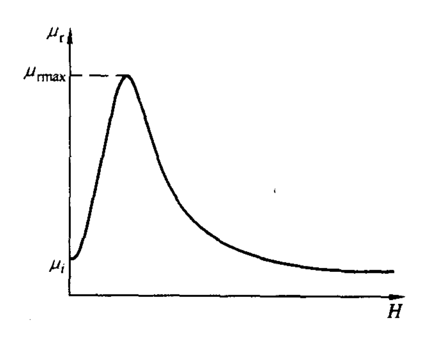


图 4.3-6 磁导率随磁化场强的变化

当一种铁磁性材料的磁性状态发生改变时，磁化强度（因而磁感应强度 B）的变化落后于磁化场 H 的变化，这种现象称为磁滞。由于磁滞，铁磁性材料的 M、B 和 H 的关系不仅不是线性的，而且也不是单值的，对于同一个 H 值，M、B 的值等于多少与材料经历怎样的磁化过程达到这个状态有关，也就是说，M 和 B 的数值除了与 H 的数值有关外，还取决于铁磁性材料的磁化历史。

在使铁磁性样品磁化－退磁－反向磁化－反向退磁－磁化这一循环周期中，必须对样品供应能量，单位体积铁磁性样品每周消耗的能量正比于磁滞回线的面积，这部分能量将以热的形式放出，称为磁滞损耗。

根据铁磁性材料矫顽力的大小可以将铁磁性材料分成两类：一个有很大的矫顽力称为硬磁材料，如锻钢和特种钢，他的磁滞回线如图4.3-7中虚线所示。这种硬磁材料常被用来作为永磁体，如钕铁硼等。另一类的矫顽力较小，称为软磁材料。它们的磁滞回线如图4.3-7中实线所示，软铁、硅钢及坡莫合金属于这一类，常被用来制造变压器及电机的芯子。表4.3-3及表4.3-4分别列出了一些软磁和硬磁材料的某些性质。

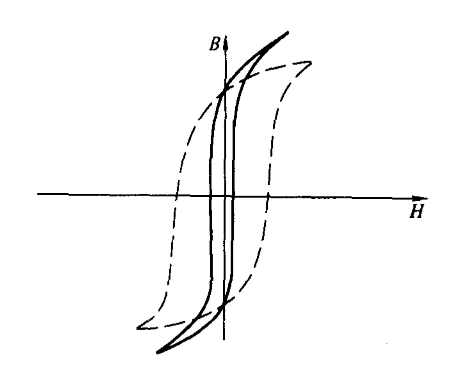


图 4.3-7 硬磁和软磁材料的磁滞回线

表 4.3-3 一些软磁材料的某些性质

材料或专用名称	成分（质量分数，余为铁）/%	热处理温度①/℃	磁导率		矫顽力 $H_C/10_e$	饱和磁感应强度 B_S/GS	磁滞损耗 Ph/J·(m^3·周)$^{-1}$	居里温度 /℃	电阻率 /μΩ·cm	剩余磁感应强度 B_r/GS
			初试 μ_J	最大 μ_{max}						
高纯铁	0．05杂质	1 480（H_2）880	10 000	200 000	0．05	21 500	30．0	770	10	—
工业纯铁	0．2杂质	950	250	9 000	0．6～1．3	21 600	400．0	770	10	7 700
变压器58，M-15	4．00Si	720，SRA	1 500	7 000	0．25	19 500	400	730	45～69	5 000
取向立方棱织构	3．00Si	T，720，SRA	7 500	55 000	0．10	20 100	70	740	45～52	9 500
取向立方织构	3．00Si	T，900，SRA	—	116 000	0．06	20 100	—	740	45～52	12 200

续表 4.3-3

材料或专用名称	成分（质量分数，余为铁）/%	热处理温度①/℃	磁导率		矫顽力 $H_C/10_e$	饱和磁感应强度 B_S/GS	磁滞损耗 Ph/J·(m³·周)⁻¹	居里温度 /℃	电阻率 /μΩ·cm	剩余磁感应强度 B_r/GS
			初试 μ_J	最大 μ_{max}						
低铝铁（3.5%）	3.5Al	1 100	500	19 000	0.3	19 000	—	750	47	—
16%铝铁	16.0Al	1 000	3 900	110 000	0.015	5 000	6.2	450	153	4 000
45 坡莫合金	45Ni	1 050	2 500	25 000	0.10	16 000	120	400	45	8 000
50-50Ni-Fe（取向）	50Ni	1 050，CR，H_2	3 000	100 000	0.10	16 000	20	500	45	14 000
78 坡莫合金	78.5Ni	1 050，600，Q	8 000	100 000	0.05	10 800	58	600	16	6 000
超坡莫合金	79Ni5Mo	1 300，H_2C	100 000	1 000 000	0.002	7 900	0.8	400	60	5 000
27%Co-Fe	27Co1Cr	900，C	650	10 000	0.7	24 200	200	—	23～24	13 000
铁钴钒合金材料	49Co2V	850，MFA	—	60 000	0.3	24 000	200	980	26	21 500
45-25 坡明伐	45Ni25Co	1 000，400	400	2 000	1.2	15 500	250	715	19	—
Mn-Zn 铁氧体	Mn-σZnσFe_3O_4	—	1 500	2 500	0.2	3 400	10	130	2×10^6	—
Ni-Zn 铁氧体	—	—	2 500	5 000	0.1	3 200	14	140	约 10^{11}	—

① H_2 = 氢气氛，Q = 在油或水中淬火；CR = 冷扎；C = 控制冷却温度：T = 1 200℃或 1 200℃以上相变退火；MFA = 磁场退火（通过居里点使磁畴取向）：SRA = 消除应力的退火。

表 4.3-4　一些硬磁材料的某些性质

材料或专用名称	成分（质量分数，剩余为铁）/%	矫顽力 H_c /kA·m⁻¹	剩磁 B_r/T	磁能级 $(BH)_{max}$ /kJ·m⁻³	居里温度 T_c/℃
1%碳钢	1C，0.50Mn	4.06	0.9	1.43	
5%钨钢	5W，0.7C	5.57	1.05	2.63	
3.5%铬钢	3.5Cr，1C，0.5Mn	5.25	0.95	2.31	
9%钴钢	9Co，0.9C，1.25W，5Cr	9.71	0.78	3.26	
40%钴钢	40Co，0.7C，5W，4.25Cr	19.27	1.0	8.20	
铝镍钴 1	12Al，22.5Ni，5Co	42.99	0.66	11.15	
铝镍钴 2	10Al，18Ni，13Co，3Cu	51.75	0.7	13.54	
铝镍钴 3	12Al，26Ni，3Cu	44.59	0.64	10.75	
铝镍钴 5	8Al，15Ni，24Co，3Cu	57.32	1.2	39.81	890
铝镍钴 5DG	8Al，14.5Ni，24Co，3Cu	55.73	1.31	51.75	890
铝镍钴 6	8Al，16Ni，24Co，3Cu，1Ti	60.51	1.05	29.06	
铝镍钴 8	7Al，15Ni，35Co，4Cu，5Ti	127.39	1.04	43.79	860
铁钴钼合金	12Co，17Mo	19.90	1.05	8.78	
铜镍铁永磁合金	60Cu，20Ni	46.97	0.54	14.73	
铜镍钴永磁合金	50Cu，21Ni，29Co	56.53	0.34	6.77	
维卡钒钴铁磁性合金	52Co，13V	35.83	1.0	23.89	
Pt-Co（铂钴铁永磁合金Ⅱ）	76.7Pt，23.3Co	366.24	0.648	74.84	520～530
英多克斯钡磁铁，亚铁磁性陶瓷磁体	BaO·6Fe_2O_3	135.35	0.38	23.89	450
烧结系钕铁硼	$Nd_{13.5}$（Fe，M)$_余$ $B_{6.1\sim7.0}$	800～2 400	1.1～1.4	240～400	310～510
粘结钕铁硼	$Nd_{4\sim13}$（Fe，M)$_余$ $B_{6\sim20}$	800～2 100	0.6～1.1	56～160	310
2:17 与 1:12 型间歇化合物永磁	$Sm_2Fe_{17}N_x$，Nd（Fe，Mo)$_{12}N_x$，Sm_3（Fe，M）$29N_x$	600～2 000	0.6～1.1	56～160	310～600

在硬磁材料中，标志它的性能好坏的指标除了矫顽力 H_c 和剩余磁感应强度 B_r 外，还有最大磁能积，即磁铁内部 B 和 H 乘积的最大值 $(BH)_{max}$。由于硬磁总是在开口的情况下使用，故磁体中有退磁场，工作点总在退磁曲线上，最大磁能积就是退磁曲线上各点 B、H 乘积的最大值。可以证明，当气隙中的磁场强度和气隙的体积给定后，所需磁铁的体积与磁能积成比例。

3.6　反铁磁性和亚铁磁性

根据磁矩相互作用的交换能理论，交换能可以为正值和负值，为正值时，磁矩自发平行排列形成铁磁性。当交换能是负值时，则磁矩将反向排列，形成反铁磁性和亚铁磁性。如图 4.3-8 所示。

反铁磁性中两种磁矩正好抵消，总磁矩为 0；亚铁磁性中两种磁矩不能抵消，导致了一定的自发磁化。所以亚铁磁

性与铁磁性相似。

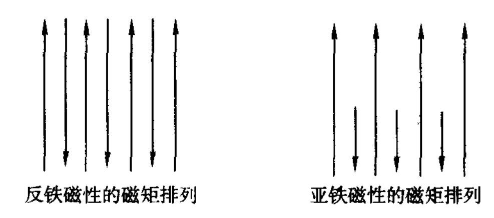


图4.3-8 反、亚铁磁性的磁矩排列

由于反铁磁体的磁矩排列并不产生有效磁化，所以表现为顺磁性。反铁磁性的磁化率随温度变化具有图4.3-9所示的共同特点，磁化率具有一个尖锐的峰值。在峰值的低温一方，其磁矩基本上保持上述的反平行排列。在这个范围内，磁化率随温度而增加。这是由于磁矩的反平行作用起着抵制磁化的作用，随温度提高，反平行排列的作用逐步减弱，因而磁化率不断增加。峰值反映了自发的反平行排列消失的温度，常称为奈尔温度。在奈尔温度以上，顺磁磁化的机构和前面讨论的一般顺磁性相似，磁化率在高温遵循居里-外斯定律。

$$\chi = \frac{C}{T+\theta} \tag{4.3-24}$$

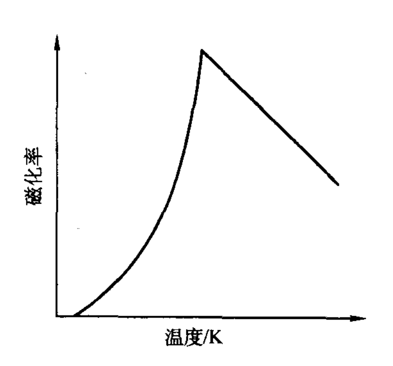
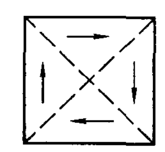
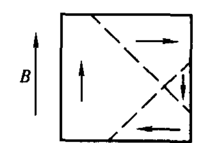


图4.3-9 反磁铁体的磁化率和温度曲线

3.7 铁磁材料的技术磁化

宏观的铁磁体在外磁场下的磁化，常称为技术磁化，以区别于自发磁化。技术磁化是以自发磁化为基础的。简单地说，技术磁化的过程便是靠了外磁场的作用，使越来越多的磁畴磁化取向外场的方向，表现为宏观磁化强度随外场增强而增长。整个过程是通过所谓畴壁移动和磁矩的转动两种不同的机制来实现的。如图4.3-10所示。

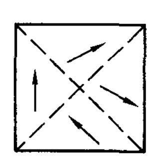


图4.3-10 技术磁化机构

磁畴壁移动存在着阻力，因此需要外磁场做功。畴壁移动阻力来自两方面：一是磁体磁化所产生的退磁场能，二是由于晶体内部的缺陷、应力及组成所造成的不均匀性。后者是产生不可逆磁化的原因。

实际晶体中总不可避免地存在着晶体缺陷，如位错、空位、间歇原子及溶质原子等。这些晶体缺陷会使晶体内部产生内应力，另外铁磁性晶体磁化过程产生的磁滞伸缩效应也会造成内应力。这些内应力在晶体中分布是不均匀的，应力在某些微观区域内较高，而另一些微观区域较低。根据自有能最低原理，未磁化时畴壁应处于低应力区，因为这可以降低磁畴壁的比表面能而使其处于稳定状态。一旦进行技术磁化时，畴壁的位移就会导致比表面能升高，因此畴壁移动需克服阻力。

3.8 磁性材料的检验和测量

3.8.1 磁性材料静态磁性能的检验和测量

静态磁性能是指铁磁材料在直流磁场下表现的磁特性，它包括材料的磁化曲线，磁滞回线以及与之相关的一些常用参数，如直流磁化下软磁材料的初始磁导率 μ_i，最大磁导率 μ_m，饱和磁感应强度 B_{m0}，硬磁材料的剩余磁感应强 B_r，矫顽力 H_c，最大磁能积 $(BH)_m$ 等。

(1) 冲击法测量软磁环形试样的磁性

1) 测量前的准备工作　磁测量用试样按其磁化磁路的不同，分成两种基本形式，即闭合磁路（如环形或方框形试样）和非闭合磁路（又称开磁路，如条状或圆柱状试样）。环形试样可直接绕以线圈通电流磁化，由于螺绕环产生的磁场不高，仅几十奥斯特。因此环形试样只适合于饱和磁化场不高的软磁材料，如高磁导率的铁镍合金、铁铝合金和各类软磁铁氧体。对于那些几百奥斯特以上才能磁化饱和的软磁材材料或永磁材料，一般都制成条状，利用大螺线管在开磁路下或利用电磁铁、磁导仪构成闭合磁路进行测量。

环形试样应做成合适的尺寸，为了使它内部磁化均匀，要求试样的内外径差越小越好。当 $\frac{R_2}{R_1} < \frac{7}{5}$ 时（R_2 为环形试样外半径，R_1 为内半径），可以用平均半径代入螺绕环的磁场公式计算试样的磁场，而引起误差不大。绕制线圈前，应先用游标卡尺测出试样的内外径 R_1，R_2 及它的平均高度，以便计算试样的截面积 S_0。有时，为精确起见，可以用天平称出试样的质量 m，然后利用材料密度 d 和平均半径 $\overline{R}$，根据公式

$$S = \frac{m}{2\pi \overline{R}d} \tag{4.3-25}$$

算出截面积 S。绕线前，先在试样表面紧包一层绝缘绸，若试样是高磁导率的坡莫合金材料，应将它装在薄壁绝缘盒内，以防止紧靠试样绕线时造成内应力，导致磁性下降。

测量用环形试样，一般应绕两组绕组。由于次级线圈 N，是用来计算磁通量的变化的，线圈的截面积应尽理与试样一致，因此次级线圈应绕在里面。次级线圈中的感应电流很弱，绕线只用很细的漆包铜线。次级线圈的匝数可以根据下式来估算

$$\Delta\phi = \Delta B N_2 S = C_\phi \alpha \tag{4.3-26}$$

ΔB 为测量时磁感应强度的变化（与测量方法及被测材料有关），N_2 为次级线圈匝数，S 为试样截面积。而一般冲击检流计在最高灵敏度下使用时（这时检流计回路串联电阻为零，并联电阻为无穷大），冲击常数 C_ϕ 约为 100 Mx/mm。因此可利用上式，根据被测 ΔB 来估算次级线圈 N_2。

在次级线圈 N_2 外面可用较粗铜线绕初级线圈，但两者必须互相绝缘，且都应该均匀地绕在试样的整个圆周上。初级线圈 N_1 的圈数可根据试样饱和磁化时所需的磁场和磁化电流来确定。磁化电流不宜过大，因为导线发热会引起试样温度升高，使试样性能发生变化。饱和磁化所需的磁场，对金属软磁材料约为矫顽力 $_BH_C$ 的10倍，对铁氧体软磁材料，倍数还要更高些。

2) 关于退磁问题　铁磁材料由于具有磁滞的特点，使它的磁化状态不仅与当时所加的磁场有关，而且还与其磁化

历史有关。因此决定一个试样的磁化状态，不仅要考虑到外加的磁化场，而且还要考虑到它原来的磁化状态。为了消除原磁化历史对测量的影响，测量前必须对试样进行退磁（即回到 $B=0$，$H=0$ 的磁中性状态）。这一点对软磁材料的测量特别重要，尤其是在测量铁磁材料的 μ 时，退磁是否完全，对测量结果影响很大。

退磁方法有三种，第一种是热退磁。它是将试样加热到材料的居居里温度以上，然后在无外场的条件下缓慢冷却至室温。这种方法的退磁效果最理想，而且还能消除应力，但实际操作不方便。

第二种方法是直流换向退磁法，即利用直流磁化装置，先把样品磁化到饱和，然后在缓慢降低直流磁化电流的同时，不断改变电流的方向，直到电流为零。这种退磁法只要电流换向速度适当，电流减小速度均匀，退磁效果还是良好的，缺点是重复性较差，操作费时、麻烦。

第三种为交流退磁。它是将正弦交流电流产生的交变磁场加在试样上，然后缓慢降低交流电流，使交变磁场的振幅逐渐平稳地减小到零，达到退磁的目的，如图 4.3-11 所示。例如可采用自耦变压器退磁或利用感应法退磁。自耦变压器退磁是将它的输出直接接样品初级绕组，在某一饱和电流下，降低自耦变压器的输出，一直到输出电压变零。此法仅需自耦变压器，只要降压时平衡，缓慢，该方法适合一般测量时试样退磁用，但要注意自耦变压器调到最小时输出电压应能为零。感应法退磁是将感应线圈放在交变磁场中，感应线圈中产生的感应电流接至试样初级，利用感应电流先将试样磁化到饱和，然后将感应线圈缓慢地从交流磁场中拉出，试样内的磁场逐渐下降，当感应线圈远离交流磁场后再转过90°，这时感应线圈内电流为零。这种退磁方法效果最好，特别适合于坡莫合金薄片等高磁导率材料的退磁。

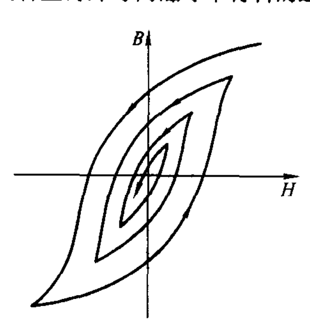


图 4.3-11　磁性材料的退磁

实验证明，退磁时使试样磁感均匀减少比磁场均匀减少要好，因为对高磁导率材料，低场时 H 很小的改变就会引起 B 的很大变化，因此使试样磁感均匀减小为好。由于铁磁材料的磁后效（磁性能随时间改变的现象），试样退磁后要过一段时间性能才能稳定下来。这段稳定的时间视材料不同而有差异，精确测量时，试样退磁后需放置一的时间。

3）磁化曲线的测量　磁化曲线分基本磁化曲线和起始磁化曲线。基本磁化曲线是指不同磁场 H 下，所得到的一族对称磁滞回线顶点的连线。基本磁化曲线上每一点都是一个稳定的磁化状态。因此，测量基本磁化曲线时，对每一个磁化电流都要来回换向几次（即反复磁化若干次），使试样在给定的磁场下达到稳定的磁化状态。在磁测量中，将这种反复磁化的过程称为磁锻炼。而起始磁化曲线的测量是在退磁后（即试样处在 $B=0$，$H=0$ 状态），磁场单调增加，同时在不同 H 下分别测得 H_i 和 B_i，然后连结各点（H_i，B_i）即得起始磁化曲线。测量起始磁化曲线时，每点只能测一次，无法重复验证，且后一点的 B 值又与前一点 B 有关，使测量误差每次累加，因此这种方法应用不广。一般书上如没有特别说明时，所指的磁化曲线都是指基本磁化曲线。

图 4.3-12 为测量软磁的环形试样直流磁化曲线和磁滞回线的原理线路图。该线路为国家标准局在“软磁合金直流磁性能测量方法”（GB3657）中推荐的。它既适合铁-镍、铁-钴-钒、铁-铝系等软磁合金，也适合软磁铁氧体材料直流磁性能的测量。

测量磁化曲线的步骤如下。

① 首先应用感应法对试样退磁。如图所示，将 K_3，K_2 置于 2 位置，试样接入退磁回路。调节自耦变器 T_1，使试样磁化到饱和。然后将退磁变压器 T 的次级绕组慢慢从退磁变压器初级绕组中抽出到距试样 1 m 远的距离，再将它转 90°，断开交流电源，退磁完毕。

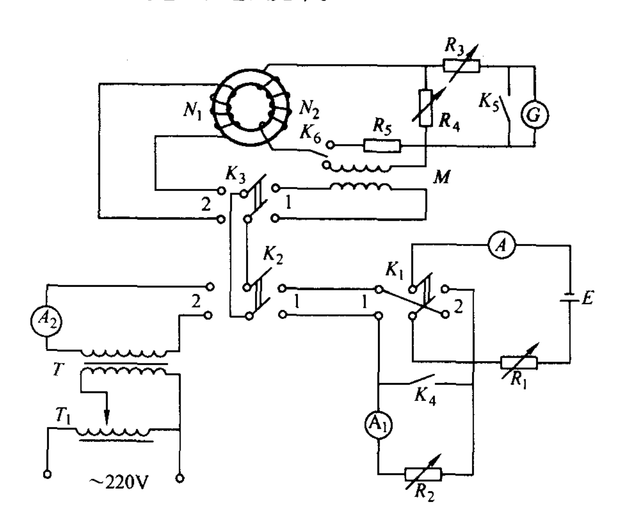


图 4.3-12　测量原理线路图

K_1，K_2，K_3—双刀双向开关；K_4，K_5，K_6—单刀单向开关；
R_1，R_2—可变电阻器；R_3，R_4—电阻箱；
R—互感次级线圈等效电阻；A_1，A—直流电流表；
A_2—交流电流表；G—冲击检流计；E—直流电源；
M—标准互感；T—退磁变压器；T_1—自耦变压器；
N_1—磁化线圈；N_2—测量线圈

② 将 K_1，K_2 置于 1 位置，K_3 置于 2，K_4 闭合，K_6 接通电阻 R_5，以减小互感次级线圈电感对测量的影响。调节电阻 R_1，给定一小磁化电流 I_1，用 K_1 磁锻炼后，使电流换向，同时测出冲击电流计的最大偏转 α_1，用下式计算磁场强度 H_1 和磁感应强度 B_1

$$\begin{cases} H_1 = \dfrac{N_1 I_1}{\pi(R_1 + R_2)} \\ B_1 = \dfrac{C_\phi \alpha_1}{2N_2 S} \end{cases} \tag{4.3-27}$$

减小电阻 R_1，增大磁化电流到 I_2，重复上面的测量步骤，利用公式（4.3-27），算得 H_2 和 B_2。不断增大电流 I 直至试样磁化饱和，可测量一组 H_i 和 B_i，从而画出直流磁化曲线。

③ 测量冲击常数 C_ϕ。将 K_3 置于 1，K_6 接通互感次级线圈，调节电阻 R_1，使标准互感 M 的初级线圈通一适当大小电流 I。当 K_1 换向时，设冲击检流计光点偏转为 α'_{max}，则冲击常数为

$$C_\phi = \frac{2M}{\alpha'_{max}} \tag{4.3-28}$$

由于冲击检流计的磁通灵敏度 $S_\phi = \dfrac{1}{C_\phi}$ 不仅与检流计的



结构及阻尼因子有关，而且与检流计回路的总电阻 R 有关，因此在测量磁感应强度 B 和冲击常数时 C_ϕ，图 4.3-12 中检流计回路电阻 R_3，R_4 应保持不变。一旦我们改变了测量灵敏度，就重新校准冲击常数。

④ 由磁化曲线可以求出不同 H 下的磁导率 μ（即相对磁导率）为

$$\mu = \frac{\mu_{绝对}}{\mu_0} = \frac{B}{4\pi H} \times 10^7 \tag{4.3-29}$$

求出不同 H 下的一组 μ，就可绘出 $\mu-H$ 曲线，根据曲线可得到最大磁导率 μ_m 和初始磁导率 μ_i。实际上，软磁材料的初始磁导率是由直接测量求得的。由于初始磁导率 μ_i 的值与测量时磁场强度的值密切相关，因此对不同的软磁材料，都规定测量 μ_i 时的磁场数值。在该磁场下测得的 B 与 $\mu_0 H$ 之比即为材料的始磁导率。由于测量初始磁导率时磁场一般很低（约 0.1 ~ 10 A/m），比地磁场还低。因此测量时，除试样必须完全退磁外，还要消除地磁地测量的影响。

4) 磁滞回线测量　磁滞回线是铁磁材料的重要磁特性曲线，由回线可确定材料的剩磁 B_r，矫顽力 H_c 等重要参数。由于实际上测量的回线都指饱和磁滞回线，而软磁材料的 H 比 B 小得多，饱和后 B 基本不变，因此可利用这一点确定试样是否到达饱和。利用图 4.3-12 的线路，磁滞回线的测量步骤如下。

① 测量饱和磁感应强度 B_m 和剩 B_r　合上 K_4，K_2 置于 1，K_3 置于 2，K_6 合向 R_5。调节 R_1 使样品饱和磁化。用 K_1 磁锻炼后换向，测出冲击检流计的偏转 α_m，利用（4.3-27）式计算 B_m 和 H_m。如果 K_1 磁锻炼以后断开，则磁化电流从 $I_m \to 0$，磁状态从 $B_m \to B_r$，若冲击检流计偏转为 α_r，则

$$B_r = B_m - \frac{C_\phi}{N_2 S}\alpha_r \tag{4.3-30}$$

② 测定第一象限的点　拉开 K_4，K_1 置于 2，调节 R_2 使磁化回路电流（由 A_1 指示）为 I_1，$I_1 < I_m$。合上 K_4，磁化电流从 I_m 到 I_1，磁状态从 B_m 到 B_1，读出这时冲击检流计的偏转 α_1，由下式计算 B_1

$$B_1 = B_m - \frac{C_\phi \alpha_1}{N_2 S} \tag{4.3-31}$$

不断减小电流，重复上面的步骤，可测出第一象限下降支的其余各点。根据磁化电流 I_1，利用螺绕环磁场计算公式，可求出相应 B 下的 H。如图 4.3-13 中第一象限部分。

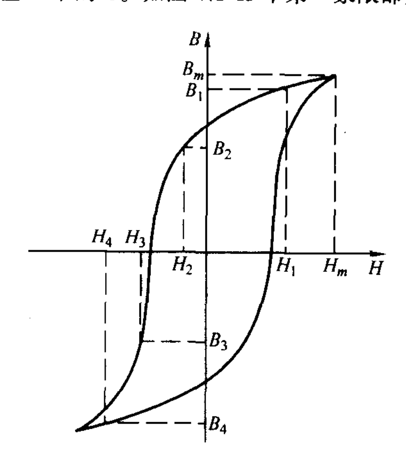


图 4.3-13　磁滞回线测量示意图

③ 测定第二和第三象限各点　拉开 R_4，K_1 置于 2，调节 R_2，使磁化回路有一较小电流 I_2，合上 K_4，利用 K_1 在饱和磁场下磁锻炼后将 K_1 置于 1，然后拉开 K_4，将 K_1 从 1 合向 2，这时磁状态从 B_m 变化到第二象限 B_2（如图 4.3-13 所示）。若冲击检流计偏转为 α_2，则

$$B_2 = B_m - \frac{C_\phi \alpha_2}{N_2 S} \tag{4.3-32}$$

逐渐增大反向电流，重复上面的测量步骤，可以测出第二象限的其余各点。一旦反向电流增加到一定值，冲击检流计的偏转 α_2 等于 α_m（测 B_m 时的偏移）的一半时，材料的磁状态显然已到达 $B=0$（即 $H={}_BH_C$）点。若继续增大反向电流，就可测得第三象限的相应点。根据磁滞回线的反对称性，可画出整条回线，并求出 ${}_BH_C$。所有各点的 H 可由公式（4.3-27）算得。测量回线时，如能在 ${}_BH_C$ 附近多测一些点，用作图的方法，能较准确地得到矫顽力值。

（2）冲击法量硬磁材料的磁性

因软磁材料的饱和磁场较低，一般都做成环形试样，直接绕以线圈使其磁化。但对于 H_C 较高的硬磁材料，如铁氧体、铝镍钴磁钢、稀土永磁等材料就必须采用能产生强磁场的磁导计、电磁铁等磁化装置，而将样品做成条状或圆柱状，使试样和磁化装置构成闭合磁路，用冲击法测量。目前，世界各国仍将硬磁材料的标准测量方法定为冲击法，我国国家标准"永磁（硬磁）材料磁性试验方法"（GB 3217—82）也规定使用冲击法，磁化装置推荐使用磁导仪，如可采用国产 CD_1 型强场磁导仪。磁导仪结构图 4.3-14 所示，两个磁轭是由高磁导率的金属软磁材料（如硅钢片）制成的框形磁体，两磁轭间有两个极头，利用螺杆可使其移动，极头由纯铁制成，并装有两组磁化绕组。当磁化绕组通过电流时，在两极头间产生强的磁场。测量时，条状样品夹在两极之间，与磁导仪的磁轭和极头构成闭合磁路。试样一般为矩形（或圆形）截面的柱体，长度为 20 ~ 50 mm，边长或直径为 10 mm 左右，试样太短会降低轴向的均匀性，因此不宜采用。

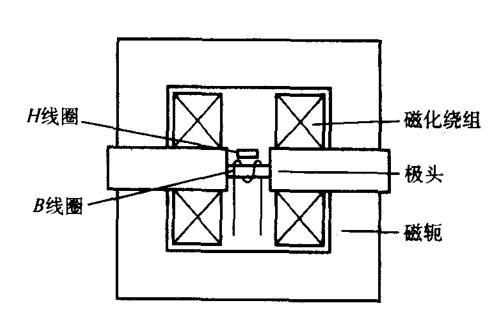


图 4.3-14　磁导仪结构示意图

1）关于试样内磁场的测量　硬磁测量采用条状试样时，材料内部磁场不能由公式直接计算，必须在测量磁感应强度 B 的同时，测试试样的磁场强度。由电磁学可知，磁场由一种介质过渡到另一种介质时，它的切线分量连续，即试样表面处的外场和试样的内场相等。当均匀磁化时，试样沿径向磁场是均匀的。因此若测出试样表面磁场就可知材料内部的磁场强度。

材料表面磁场测量一般采用两种方法：一是采用扁平 H 线圈。H 线圈是绕在扁平空心或非磁性骨架上的薄线圈，可用于方形截面的条状试样，对圆柱形试样，底面也有做成圆弧形的。并规定 H 线圈的长度不超过试样长度的 50%，而宽度不超过试样宽度的 70%。绕制时，线圈的绕组紧密均匀地排列，并垂直于骨架轴线方向，层数为偶数，引线绞合在一起。线圈中心到试样表面的距离不超过 1.5 mm，测量时，H 线圈放在试样中部，并紧贴试样表面，其轴线与磁场方向一致。

材料内场 H 的测量可以采用抛掷 H 线圈的方法。在被测磁场下，将 H 线圈平面垂直于磁场方向一次抛移到磁化装置外面 $H=0$ 处，如冲击检流计的偏转 α_H，则磁场强度为

$$H=\frac{C_\phi^H\alpha_H}{(NS)_H\mu_0} \tag{4.3-33}$$

式中，C_ϕ^H 为测量试样内磁场 H 时，冲击检流计 H 回路的冲击常数；$(NS)_H$ 为 H 线圈常数，尚待确定。由于 H 线圈面积很小，并绕以较多匝数，$(NS)_H$ 的值很难计算准确。因此一般都是将线圈置于已知标准磁场 H_0 中校准。校准时，仍用冲击法，但这时磁场为已知标准值，因此可以由下式求出 $(NS)_H$，即

$$(NS)_H=\frac{C_\phi^H\alpha}{\mu_0 H_0} \tag{4.3-34}$$

另一种测量试样表面磁场的方法是直接利用特斯拉计。只要将它的霍耳探头垂直于磁场方向，置于试样表面中部，并与试样保持最小距离。这样当我们测量硬磁材料时，可以在特斯拉计上直接读出试样的磁场值。

2）硬磁材料退磁曲线的测量　冲击法测量硬磁材料磁性的原理如图 4.3-15 所示。该线路为原第一机械工业部部标准“铸造永磁材料磁性试验方法、铸造铝镍钴系永磁合金技术条件”中使用的。磁化装置推荐使用磁导仪，也可用电磁铁，但电磁铁的剩磁一般都比磁导仪大这一点要注意。

由图 4.3-15，试样夹在磁导仪中，B 线圈（N_B）紧密地绕在试样中部，且为均匀的单层，引出绕绞合在一起。H 线圈（N_H）紧靠 B 线圈，彼此互相绝缘。退磁曲线测量步骤如下。

① 冲击常数的校准　由于试样内的磁场也用冲击法测量，而冲击检流计的冲击常数又与检流计回路的电阻有关，B 线圈和 H 线圈的匝数不同，导线粗细不同，因此电阻不同。这样在测量磁感应强度 B 和磁场强度 H 时，就不能用同一个冲击常数，应分别测量。由图 4.3-15 知，将 K_2 合向左面，如 K_3 合向 N_B，在一适当小电流下，用 K_1 换向，可以测得计算 B 时的冲击常数 C_ϕ^B，计算公式与（4.3-28）式相同。如 K_3 合向 N_H，用 K_1 换向，由互感 M 可以算得测量 H 时的冲击常数 C_ϕ^H。

② 饱和磁感应强度 B_m 和饱和磁场 H_m 的测量　将 K_4 短路，K_2 合向右面，调节 R_1 使样品饱和磁化，将 K_3 置于 N_H，利用 K_1 进行磁锻炼后抛掷 H 线圈，若冲击检流计偏转 α_H，则试样的磁场可用公式（4.3-33）计算。

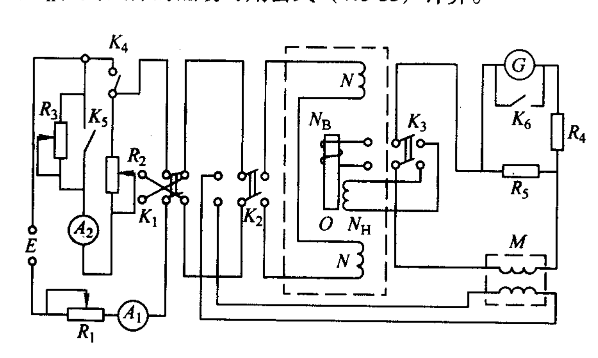


图 4.3-15　永磁材料测量原理线路图

G—冲击检流；E—直流电源；N_B—磁感应强度测量线图；N—磁化绕组；R_1，R_2，R_3—磁化回路可变电阻；N_H—磁场强度测量线圈；M—标准互感；A_1，A_2—多量值直流电流表；K_1—换向开关；R_4，R_5—电阻箱；K_4，K_5，K_6—单刀单向开关；K_2，K_3—双刀双向开关；O—试样

用 K_1 磁锻炼后将 K_3 置于 N_B，然后换向 K_1，若冲击检流计的偏转为 α_B，则饱和磁感应强度 B_m 为

$$B_m=\frac{C_\phi^B\alpha_B}{2N_B S} \tag{4.3-35}$$

式中，S 为样品截面积，C_ϕ^B 为检流计 B 回路的冲击常数。

③ 退磁曲线的测量　合上 K_4，K_5，调节 R_1，使磁化磁场饱和。拉开 K_4，调节电阻 R_2，使磁化回路有一小电流。然后合上 K_4，K_3 合向 N_H，K_2 合向右。用 K_1 在饱和磁场下磁锻炼以后，使 K_1 换向并同时拉开 K_4，这时试样的磁状态从 B_m 到达第二象限某点 B_1，抛掷 H 线圈，利用公式（4.3-33）即可求出 H_1。然后将 K_3 合向 NP，闭合 K_4，若冲击检流计的偏转为 α_{B1}，则

$$B_1=\frac{C_\phi^B\alpha_{B_1}}{N_B S}-B_m \tag{4.3-36}$$

逐渐增大反向电流，重复上面的测量步骤，可以测得材料的退磁曲线，并求出 $_BH_C$。

最大磁能积（BH）$_m$ 是硬磁材料的一个重要参数，画出退磁曲线后，将一组等磁能曲线（BH = 常数）与退磁曲线比较，等磁能曲线和退磁曲线相切点 D（BH）的乘积即为最大磁能积（BH）$_m$，如图 4.3-16 所示。那当然了可以逐点求出最大磁能积。

④ 剩余磁感应强度 B_r 的测量　环形试样测量时，当磁化电流从 $I_m\to0$ 时，材料将从 $B_m\to B_r$，即处在 $H=0$，$B=B_r$ 的状态。但硬磁材料测量时，情况就不一样。这时试样夹在磁导仪或电磁铁中，这些磁化装置是由磁轭和极头构成的。由于这些材料本身具有剩磁，当磁化电流为零时，极间仍有不为零的磁场存在（称它为剩余磁场 H_r）。因此，当磁化电流为零时，这时所确定的“剩余的磁感应强度”将不是 B_r 的真实值，而是 B'_r，见图 4.3-17。如果我们在 $I=0$ 后。继续测量第二象限上各点，并从（B'_r，H_r）点开始作出退磁曲线，则该退磁曲线和 B 轴的交点才是真实的剩余磁感应强度 B_r。

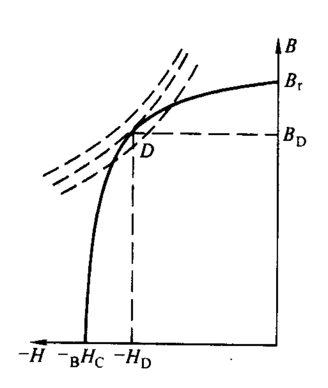


图 4.3-16　最大磁能积求法

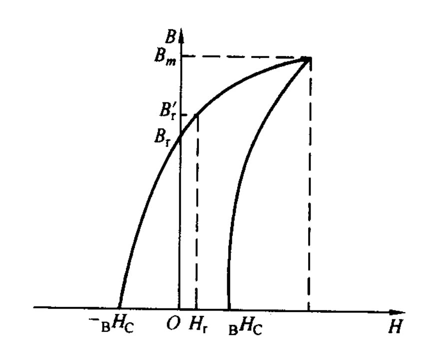


图 4.3-17　剩磁 B_r 测量示意



综上所述，确定试样真实 B_r 值的一种方法是，当磁化电流从饱和跃变到零时，测出这时的剩余磁场强度 H_r（需注意正，负）并用 B 线圈测出相应的磁感应强度 B'_r，继而测出退磁曲线，通过（H_r，B'_r）点的退磁曲线与 B 轴的交点即为真实的 B_r 值。另一种方法是先将磁场从饱和值跃变到零，再使其从 $H=0$ 变到 $H=-H_m$，测出磁感应强度的变化，然后利用公式（4.3-36）直接计算真实的 B_r 值，这时只要在磁化装置剩磁的相反方向加一小磁场，使材料内的磁场为零（这一点可用抛掷 H 线圈来检查，当抛掷 H 线圈时，冲击检流计无偏转），则用 B 线圈测得的磁感应强度即为 B_r。

（3）高矫顽力硬磁材料的测量

稀土钴、钕铁硼等永磁合金是近年来发展起来的新型永磁材料，具有非常高的矫顽力（$BH_C \approx 100\ 000$ Oe）和最大磁能积（$(BH)_m \approx 20 \sim 50$ MGOe）。因此需要很强的磁场（约30 000 Oe）才能将试样饱和磁化。利用前面所述的方法和磁化装置显然是不行的，必须寻找新的测试方法和磁化装置。

目前，对于不具备强场电磁铁或超导磁场的单位，一般采用脉冲磁场和CL-6直流磁性自动记录仪来测量高矫顽力材料的磁性。测量时先将试样放在一个 $\phi=10$ mm 的小型脉冲线圈中，利用一小"Π"形磁轭使试样形成闭合磁路。用强脉冲电流将试样磁化。这里要指出的是，在脉冲磁化时，磁场的变化为 $0 \rightarrow H_m \rightarrow 0$（或 $0 \rightarrow -H_m \rightarrow 0$），所以磁感应强度的改变为 $-B_r \rightarrow B_m \rightarrow B_r$（或 $B_r \rightarrow -B_m \rightarrow -B_r$）。它与前面冲击法中叙述的每次测量从 B_m（或 $-B_m$）开始到被测点，或从被测点到 $-B_m$（或 B_m）是不同的。

试样脉冲饱和磁化后如处于 $+B_r$ 状态，则当脉冲磁场反向，材料的磁化状化由 $+B_r \rightarrow B_m \rightarrow -B_r$，冲击检流计的偏转或电子积分器的输出正比于 $2B_r$。B_r 测得以后，将试样从脉冲线圈中取出，这时材料的磁状态将从 B_r 沿退磁曲线下降，停在由试样几何尺寸所决定的工作点上。然后将试样夹在电磁铁中，构成闭合磁路（注意电磁铁磁化方向与样品原磁化方向一致。）这时材料的磁状态将沿着回复曲线上升，但由于磁化的不可逆性。将停在低于 B_r 的某点。然后在电磁铁的正向加最大磁场，当电磁铁磁场回到零时，可近似认为材料处于 B_r 状态。随后以 B_r 为参考点，电磁铁反向磁化，利用电子积分器（见下一节）和特斯拉计（或 H 线圈）在 X-Y 记录仪上可直接画出材料的退磁曲。由于 B_r 已测得。当 y 轴下降到 $B=0$ 时的磁场即为 ${}_BH_C$。

（4）静态磁性自动测量简单介绍

用冲击法测量磁性材料的直流磁性被列为直流磁性测量的标准方法。但由于测试过程烦杂费时，加上冲击法本身的一些原理性误差等缺点，促使人们多年来一直在研究和探索新的测试方法。

前面已经说过，探测线圈内磁通量的变化 $\Delta\phi$ 与线圈两端感应电动势对时间的积分成正比，即

$$\Delta\phi = \int e \mathrm{d}t \qquad (4.3\text{-}37)$$

当一个脉冲电量流过冲击检流计时，冲击检流计的偏转与脉冲电量成正比，也即与冲击检流计回路磁通量的改变有关。因此只要测得检流计的最大偏转 α_{max}，就可求出 $\Delta\phi$，从这个意义上讲，冲击检流计也是一个积分器，利用它可以测得电压对时间的积分。

由此得到一个启发，如果能利用电子技术，直接对探测线圈两端的感应电动势 e 进行积分，同样可以求得磁通量的变化 $\Delta\phi$，进而求出不同的磁学量。根据这一原理，多年来逐步发展和生产了多种直流磁性自动测量方法和设备。一种方法是利用电子式积分器。国产CL-6直流磁性自动记录仪就是利用电子式积分器自动记录材料直流磁滞回线的测量仪器。它有两个积分器，一个用于测量磁感应强度 B，一个用于测量磁场强度 H（H 也可以用霍尔探头测量），图4.3-18为测量原理图。条状试样被夹在磁化装置中，电磁铁（或磁导仪）的电源可以从 $I_{max} \rightarrow 0 \rightarrow I_{max} \rightarrow 0 \rightarrow I_{max} \rightarrow$ 自动扫描一周，即磁化装置产生的磁场可以使样品自动磁化一周。B 线圈紧绕在试样上，两端输出的感应电压与 $\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$ 成正比；H 线圈紧贴 B 线圈放置，当磁场变化时，两端的感应电压与 $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ 成正比；H 线圈紧贴 B 线圈放置，当磁场变化时，两端的感应电压与 $\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ 成正比。将两个感应电压经衰减器后分别输入 B 道积分器和 H 道积分器，得到与 B 和 H 成正比的两个电压信号，当电源自动扫描一周时，在 X-Y 记录仪上可自动描绘材料的磁滞回线。

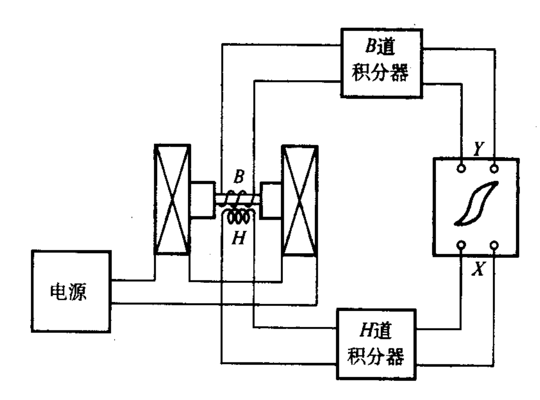


图4.3-18 硬磁材料磁滞回线自动测量示意图

另一种更为先进的方法是数字积分器。它的原理是利用电压-频率变换器（即 V-f 变换器），将次级线圈上的感应电动势 e_2 转换成一组脉冲，其频率与 e_2 成正比，即

$$f = Ke_2 \qquad (4.3\text{-}38)$$

式中，K 为常数，用电子计数器对这组脉冲进行累计计数，得到的计数值 N 与磁通量的改变成正比，即 $N = K\Delta\phi$。经校准后，可以用计数值 N 直接刻度磁感应强度 B。也可以自动打印，实现数字化测量。如经数模变换器。则利用函数记录仪，可画出材料的磁滞回线。

3.8.2 磁性材料动态磁性的检验和测量

动态磁性（又称交流磁性）是指磁性材料在交变磁场磁化时表现出来的磁特性。和直流磁化时不同，在交变磁场下，磁性材料（仅为软磁材料）的磁特性不仅与磁场的大小有关，还与交变磁场的频率有关。在工业频率和音频范围内，材料的磁特性主要是指交流磁化曲线，交流磁滞回线及损耗，在高频和射范围内，则主要是指材料的复数磁导率 μ_1，μ_2，而在脉冲场及微波磁场中则又不相同。本节和下一节仅简单介绍前两部分的内容。

（1）交流磁化曲线的简单测量

在环形磁性材料试样上，绕一组线圈，并通以交变正弦电流，则试样将在周期性变化的交变磁场中，材料被周期性地反复磁化，这时形成的磁滞回线称为交流磁滞回线。在同一频率下，改变交变磁场的振幅大小，可得到一组磁滞回线，这些交流磁滞回线顶点的连线称为交流磁化曲线。

测量交流磁化曲线最简单的方法是伏-安法。测量线路如图4.3-19所示，被测试样做成环形或方框形。次级线圈 N_2 为测量线圈，用细漆包线紧贴试样绕制，初级线圈 N_1 为磁线圈，它均匀地绕在次级线圈的外面。由调压器（在

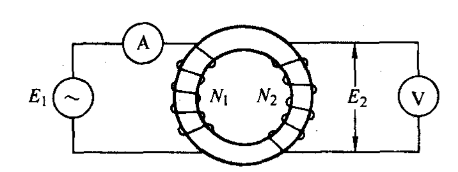


图 4.3-19 伏安法测交流磁化曲线

50 Hz 测量时）或音频振荡器 E_1 供电，在某一频率 f 下，改变磁化电流 I（由交流安培表 A 测量），可改变交变磁场的大小。$\overline{V}$为平均值伏特计，可用于测量次级感应电压的平均值。

当初级线圈 N_1 通以交流电以后，试样中的磁场可用螺绕环的磁场公式计算，即

$$H=\frac{N_1 i}{l} \tag{4.3-39}$$

式中，l 为平均磁路长度；i 为电流强度。

这里需要指出的是，与直流磁化的情况不同。由于磁性材料是一个非线性元件，当电源 E_1 为正弦时（相当于 B），磁化电流 I 为非正弦（对应于 H），反之，如供电 E 为非正弦时，电流 I 可以为正弦，有时，两者均不为正弦。因此交流和直流情况不同，交流测量与波形密切相关。波形不同，测量结果不同，尤其是在高场下测量材料的损耗时，都保持 B 为正弦，以统一测试结果。

一个非正弦量一般用三个参表示，即最大值，平均值，有效值。由电磁学知识，电压（或电流）有效值 V_e 和平均值$\overline{V}$之前有如下关系

$$K=\frac{V_e}{\overline{V}} \tag{4.3-40}$$

式中，K 为波形因子，它是描述波形的一个重要参数。当电压为正弦波形时，$K=1.11$，而电压最大值 $V_m=\sqrt{2}V_e$。对其它非正弦量，K 有不同的数值。

交流磁化曲线表示的是磁感应强 B 的振幅 B_m 和磁场强度 H 的振幅 H_m 之间的函数关系。当公式（4.3-39）中的电流为正弦，而交流安培表以有效值刻度时，则磁化电流的峰值 $i_m=\sqrt{2}i_e$，式（4.3-39）变为

$$H_m=\frac{\sqrt{2}N_1 i_e}{l} \tag{4.3-41}$$

如磁化电流为非正弦，则无法用有效值电流表测量它的峰值电流。这时可用峰值电压表测出串联在初级回路小电阻上的峰值电压 V_m，根据 $i_m=V_m/R_0$ 求出峰值电流，然后线圈中的出峰值磁场。

当试样的初级线圈加上交变电压后，次级线圈中的感应电动势为

$$E_2=-N_2\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}=-N_2 S\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t} \tag{4.3-42}$$

S 这样品的截面积。设 T 为交流电流的周期，如采用整流式伏特表测量 E_2 的平均值，考虑 H 不含直流成份的情况，磁滞回线满足反对称性，即

$$B(t)=-B\left(t+\frac{T}{2}\right) \tag{4.3-43}$$

则次级感应电压 E_2 半个周期的平均值$\overline{E}_2$ 为

$$\begin{aligned}\overline{E}_2&=\frac{1}{T/2}\int_0^{T/2}E_2\,\mathrm{d}t\\&=\frac{2}{T}\int_{B_m}^{-B_m}-N_2 S\,\mathrm{d}B\\&=4fN_2 SB_m\end{aligned}$$

式中 f 为交流的频率，由上式得

$$B_m=\frac{\overline{E}_2}{4fN_2 S} \tag{4.3-44}$$

从式（4.3-44）可知，磁感应强度振幅 B_m 的测量仅仅与次级感应电压半个周期的平均值$\overline{E}_2$ 有关。这一简单结论在交流测量中很重要。

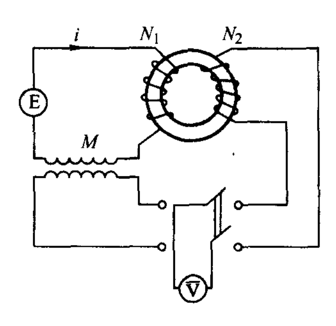


图 4.3-20 利用互感的伏特计测量法

实际测量时，磁化电流一般都是非正弦的，而 E_2 为正弦。因此峰值电流可用在初级线圈中串接小电阻的方法来测量。也可采用在磁化回路中串接一已知互感的方法。这时测量线路如图 4.3-20 所示。可以用求 B_m 相同的方法求 H_m。设互感初级电流为 I，则互感次级感应电压为

$$E_M=-\frac{\mathrm{d}\phi}{\mathrm{d}t}=-\frac{\mathrm{d}(Mi)}{\mathrm{d}t} \tag{4.3-45}$$

同样在 $0-\frac{T}{2}$ 半个周期内，用积分的方法求互感次级感应电压 E_M 的平均值$\overline{E}_M$，并考虑到 $i(t)=-i\left(t+\frac{T}{2}\right)$，则互感次级感应电压 E_M 半个周期的平均值$\overline{E}_M$ 为

$$\overline{E}_M=4fMi_m,$$

则

$$H_m=\frac{N_1 i_m}{l}=\frac{N_1}{4fMl}=\overline{E}_M \tag{4.3-46}$$

如果采用互感的方法求初级回路峰值电流，测量交流磁化曲线只需要一只标准互感和一只平均值伏特计，测量过程就变得很简单。只要从退磁状态开始，逐点增加磁化电流，利用换向开关，测出每一磁化电流下的$\overline{E}_M$ 和$\overline{E}_2$，用公式（4.3-44）和（4.3-46）求出相应各点的 H_m 和 B_m，在图上可绘出交流磁化曲线，改变频率，可以测出不同频率下的交流磁化曲线。

利用伏特计法测量交流磁化曲线，不需要复杂的设备。虽然精确度不高，但由于测量简便，在要求不高的场合还常常采用它。由上述可看到，交流磁化曲线和直流磁化曲线的测量方法不同，并且差别很大。

（2）交流磁带滞回线的测量和观察

1）交流磁滞回线的测量　为了测量交流磁滞回线，必须测得磁性材料磁化的一个周期内，任意时刻 t 的磁感应强度和相应磁场强度的瞬时值$B(t)$和 $H(t)$。为了找到磁感应强度在某一时刻 t 的瞬时值$B(t)$，我们仍然对试样次级感应电压$E_2(t)$在 $t\to t+\frac{T}{2}$半个周期求平均，并考虑到$B(t)$为时间的周期函数，无直流场时，满足反对称条件，即

$$B(t)=-B\left(t+\frac{T}{2}\right)$$

则

$$\begin{aligned}\overline{E_2(t)}&=\frac{1}{T/2}\int_t^{t+\frac{T}{2}}E_2(t)\,\mathrm{d}t\\&=\frac{2}{T}\int_t^{t+\frac{T}{2}}-N_2 S\frac{\mathrm{d}B(t)}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t\\&=\frac{-2N_2 S}{T}\int_{B(t)}^{-B(t)}\mathrm{d}B(t)\end{aligned}$$



$$= 4fN_2SB(t),$$

即

$$B(t) = \frac{1}{4fN_2S}\overline{E_2(t)} \tag{4.3-47}$$

式（4.3-47）说明，磁感应强度 B 在时刻 t 的瞬时值 $B(t)$ 和次级感应电势在时刻 t 到 $t+\frac{T}{2}$ 半个周期内的平均值成正比。只要测出次级绕组 N_2 感应电势在时间 t 到 $t+\frac{T}{2}$ 半个周期内的平均值 $\overline{E_2(t)}$，即可求出 B 在时刻 t 的瞬时值 $B(t)$，测得不同时刻 t 次级感应电势半个周期内的平均值，就可求出不同时刻 t 磁感强度的瞬时值 $B(t)$。

如果在初级磁化回路中串接一个标准互感，仿照前面推导磁感应强度瞬时值 $B(t)$ 的方法，可以求得初级磁化回路在时刻 t 时磁化电流的瞬时值为

$$i(t) = \frac{1}{4fM}\overline{E_M(t)} \tag{4.3-48}$$

上式表明初级电流在时刻 t 的瞬时值 $i(t)$，和互感次级感应电压 E_M 在时间 $t \to t+\frac{T}{2}$ 半个周期的平均值 $\overline{E_M(t)}$ 成正比，若能测得 $\overline{E_M(t)}$，就可求得 $i(t)$，进而求出磁场 H 在时刻 t 的瞬时值 $H(t)$，即

$$H(t) = \frac{N_1 i(t)}{l} = \frac{N_1}{4fMl}\overline{E_M(t)} \tag{4.3-49}$$

如果能测得不同时刻 t 的 $\overline{E_2(t)}$ 和 $\overline{E_M(t)}$，利用公式（4.3-47）和（4.3-49）可以算得一组 $B(t)$ 和 $H(t)$，便可作出材料的磁滞回线。

如何测量 $\overline{E_2(t)}$ 和 $\overline{E_M(t)}$ 呢？在实际测量时，只要从某一时刻 t 开始，将信号 E_2 或 E_M 接入平均值伏特计，半个周期后（即 $t+\frac{T}{2}$ 时刻）阻止信号接入；然后再经过半个周期（即 $t+T$ 时刻），又接通伏特计，到 $t+T+\frac{T}{2}$ 时刻再次切断信号，以次类推，如图 4.3-21，其中阴影部分为 E_2 或 E_M 通过平均值伏特计的电压，那末由平均值伏特计读得的电压就是 E_2 或 E_M 在时刻 t 到 $t+\frac{T}{2}$ 时间内的平均值 $\overline{E_2(t)}$ 或 $\overline{E_M(t)}$。

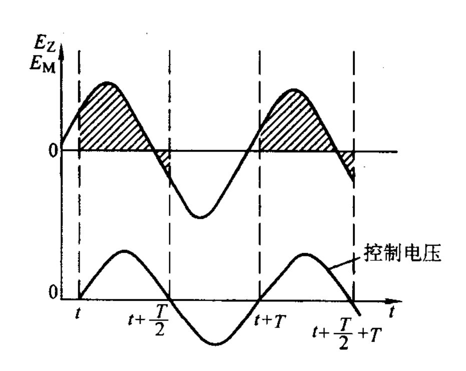


图 4.3-21 测量 $\overline{E_2(t)}$，$\overline{E_M(t)}$ 的示意图

在交流测量中，如何接通和断开回路呢？由于交流测量频率较高，因此不能像直流测量那样用手来控制开关，只能采用机械式磁控开关或电子技术，后者应用在自动测量中，前者比较简单，直观，在此先介绍。

图 4.3-22 为机械式磁控开关的结构示意图。开关 K 的一个触点固定在振动簧片 P 上，簧片则处于小型电磁铁的两个磁极之间。当小型电磁铁的激磁线圈通以交流电 V_{AC} 以后，簧片就左右摆动，而与簧片固接的触点使开关 K 接触

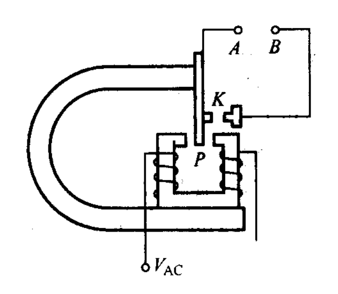


图 4.3-22 机械式磁控开关结构示意图

或断开。如 V_{AC} 在正半周时，开关 K 接通，那末在负半周时就断开。如果把与 V_{AC} 相同频率的待测电动势 E_2（或 E_M）接在 A 和 B 之间，随着 V_{AC} 频率的变化，A 和 B 之间同步接通或断开，接通和断开的时间各半个周期，从而使接在 E_2 或 E_M 回路里的平均值电压表上的读数为半个周期的平均值。只要改变 V_{AC} 的位相，如改变图 4.3-22 上控制电压的位相，使它在 0→360℃之间可以移相，就能在磁化的一个周期内任意时刻 t，接通和断开 E_2（或 E_M）各半个周期，从而测得 $\overline{E_2(t)}$ 或 $\overline{E_M(t)}$，利用公式（4.3-47）和（4.3-49），可求出任意时刻 t 的瞬间值 $B(t)$ 或 $H(t)$。

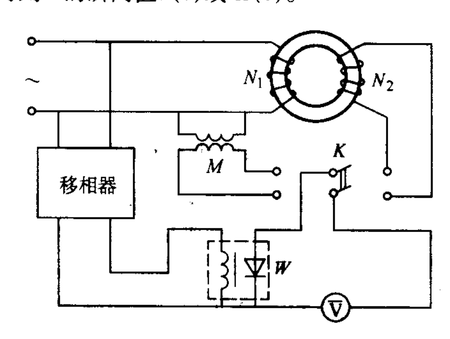


图 4.3-23 交流磁滞回线测量原理图

图 4.3-23 为交流磁滞回线测量原理。W 为机械式磁控开关，磁控开关的控制电压 V_{AC} 来自移相器的输出，而移相器的输入电压直接取自交流磁化电源，因此与试样次级感应信号和互感次级感应信号频率相同。移相器能在 0°～360°之间调节它的输出相位。移相器的输出电压接到机械式磁控开关的小电磁铁上，以控制磁控开关的接通和断开。如果将试样次级感应电压 E_2 或互感次级感应电压 E_M 接入磁控开关，如图 4.3-23，利用换向开关 K 和平均值电压表 $\overline{V}$，就可测得 $\overline{E_M(t)}$ 和 $\overline{E_2(t)}$，代入公式（4.3-47）和（4.3-49），即可求得 $B(t)$ 和 $H(t)$。只要逐点改变移相器的输出位相，就可在 0°～360°范围内测得一系列的 $B(t)$ 和 $H(t)$ 值，由这些数据，便可作图绘出动态磁滞回线。

利用机械式磁控开关测量交流磁滞回线具有一定的精确度。由于磁控开关的工作频率不高（一般在 400 Hz 以下使用），并需逐点测量，因此它逐渐被自动测量所代替。

2）示波器观察交流磁滞回线　利用示波器可以很容易地观察交流磁滞回线，只要设法将与 $H(t)$ 和 $B(t)$ 成正比的电压信号分别加于示波器的 X 轴输入和 Y 轴输入，示波器上就能显示出材料的磁滞回线。根据前面学过的知识，加于 X 轴的电压正比 $H(t)$ 是很容易办到的，只要将初级回路串联电阻上的电压降取出，直接加于 X 轴输入，该电压与 $H(t)$ 成正比。但加于 Y 轴上的电压不能直接用 E_2，因为 E_2 与 $\frac{dB}{dt}$ 成正比，因此应该对电压 E_2 积分，然后输入到 Y 轴。由于交流信号的积分比直流容易，示波器观察交流磁滞回线

也方便得多。

图 4.3-24 为示波器观测交流磁滞回线的原理图。R_0 为串联在初级磁化回路中的标准小电阻，由 RC 组成简单积分器，分别经 H 道放大器和 B 道放大器接示波器的 X 轴和 Y 轴输入，在示波器上就能显示材料的磁滞回线。

在实际观察时，为了使回线没有失真，还必须保证 B 和 H 的信号通过放大器以后，仍保持原有的相位关系。另外，为了得到磁感应强度 B 的完善积分，积分电阻 R 的值应满足 $R \gg \frac{1}{\omega C}$。

示波器观察交流磁滞回线直观简单，并可在较宽的频率范围内进行。当外界条件（如温度、频率、压力等）变化时，可以连续观察这些变化对材料磁性的影响。这种方法特别适用于对成批试样性能的检验和比较，但不能自动记录，测量误差也较大。

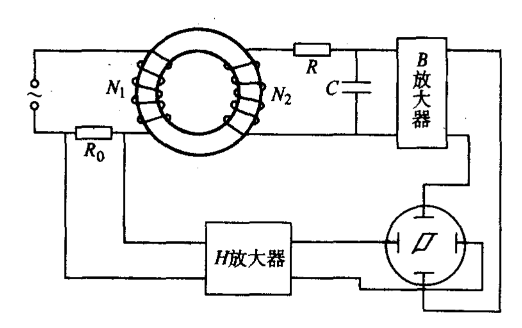


图 4.3-24 示波器观察交流磁滞回线

示波器观察交流磁滞回线的基本电路也不是唯一的，试样也不一定是环状。以前有一种成品铁磁示波仪就采用直条形试样，磁场由长螺线管产生，内有三个线圈，一个线圈内不放试样，输出电压和 $\frac{dH}{dt}$ 成正比，经积分器后与 H 成正比，再加于示波器的 X 轴。另外两个线圈串联反接，未放试样时，它们所感应的电动势相互抵消，输出为零。若其中一个线圈放入长条形试样，则输出电压将与 $\frac{dM}{dt}$ 成正比，经积分器后输入示波器 Y 轴的信号与 M 成正比，这样可以在示波器上观察到 M-H 回线。有时为了比较起见，设在一个线圈中放入合格样品，另一个线圈中放入待测样品，如待测试样和标准试样性能接近或相同，则输入至示波器 Y 轴上的信号为零，示波器上只有水平线，反之信号不为零。有经验的工作人员可以根据示波器上显示的波形，判断出该试样的优劣或是否合格，用于产品的检验很方便。

(3) 交流磁性自动测量介绍

随着无线电技术的发展，交流磁性的自动测量和直流磁性测量一样，有了很大发展。而电子仪器，磁性材料，磁记录技术的发展，又对磁性测量提出新的要求，并使自动化测量得以实现。目前我国也已研制出多种交流磁性自动记录仪，不仅能自动记录交流磁滞回线、磁化曲线，还能自动记录导率 μ 和 H 的关系曲线，铁损曲线以及交直流迭加磁化曲线，这里我们仅从原理上作些简单介绍。

1) 铁磁仪法测交流磁滞回线　前一节已经讲述，交流磁滞回线的测量可归结为 B 和 H 瞬时值的测量，而 B 和 H 在时刻 t 的瞬时值 $B(t)$ 和 $H(t)$，与试样次级感应电压 $t \sim t+\frac{T}{2}$ 时间内的平均值 $\overline{E_2(t)}$ 和初级回路中互感次级感应电压 $t \sim t+\frac{T}{2}$ 时间内的平均值 $\overline{E_M(t)}$ 成正比。利用移相器和机械式磁控开关，可以在一周内对磁滞回线上各点的瞬时值 $B(t)$ 和 $H(t)$ 实现测量。进而得到交流磁滞回线。但机械式磁控开关不能在较高频率下使用。

如果采用电子技术，用四个二极管组成一个电子门，对试样次级感应电压 E_2 和互感次级感应电压 E_M 实现半周导通、半周断开的相敏整流，用 X-Y 记录仪代替读取数据的平均值伏特计。当移相器移相一周时，就能自动记录交流磁滞回线。

图 4.3-25 示出了国产 CL-2 型交流磁滞回线自动记录仪的结构方框图。图中方波产生器产生的方波信号用来控制相敏检波器半周导通，半周断开，方波发生器的输入信号可以被移相 360°，当移相器移相一周时，在 X-Y 记录仪上就可自动描绘出试样的交流磁滞回线。

2) 峰值整流法测量交流磁化曲线　采用峰值整流方法可自动绘出磁化曲线。所谓峰值整流即利用电容对交流信号进行峰值保持，使整流后的直流电压与输入整流器的半波电压峰值成正比。

图 4.3-26 为峰值整流法测量磁化曲线的原理图。测量时将试样次级电压 E_2 经倍率器 A_1 放大后进行积分，再经峰值整流，得到与磁感应强度幅值 B_m 成正比的电压信号，经加法器后加到 X-Y 记录仪的 Y 轴输入；另外，将磁化电流在取样电阻 R_p 上的电压降经倍率器 A_2 放大后进行峰值整流，得到与磁场强度幅值 H_m 成正比的电压信号，经加法器后加到 X-Y 记录仪的 X 轴输入，当音频电源输出从零逐渐增加时，就可自动绘出交流磁化曲线。如两组峰值整流器能检出磁感应强度和磁场强度的正负峰值，则利用图中的加法器可描绘出交直流迭加磁化曲线。国产 CL-4，CL-8 和 CL-9 音频磁化曲线测试仪都是采用这种原理进行测量的。

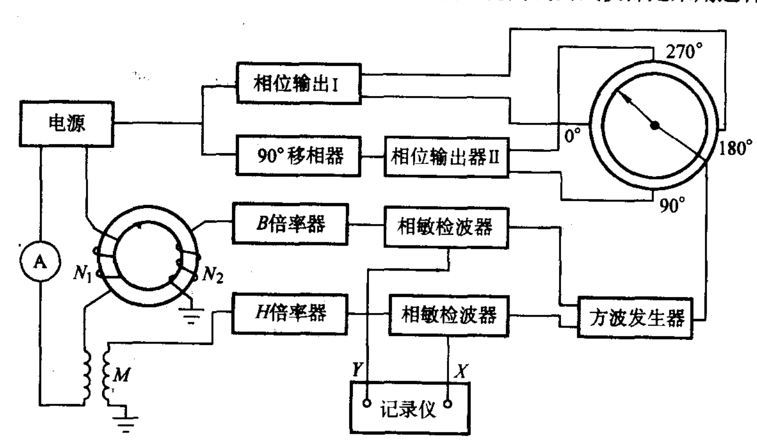


图 4.3-25 CL-2 交流磁性自动记录仪原理方框图

如果将经过峰值整流后与 B_m 和 H_m 成正比的电压信号加入除法器，就可得到磁导率 $\mu=\frac{B_m}{\mu_0 H_m}$，将该信号加到 X-Y 记录仪的 Y 轴输入，而将原来与 H_m 成正比的信号输入 X 轴，可自动记录磁导率曲线。除法器由霍尔元件和直流放大器组成，CL-4 和 CL-8 软磁音频磁特性测量装置具有这一功能。

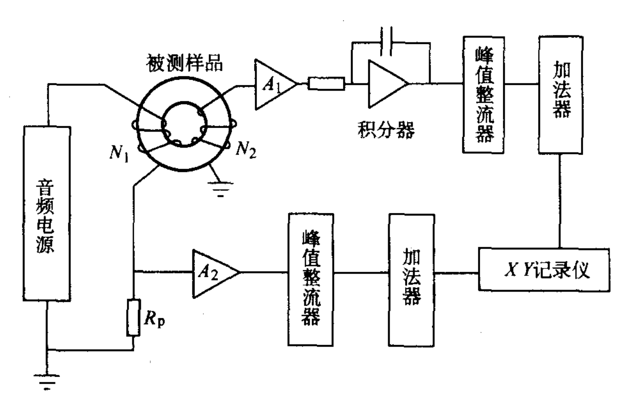


图 4.3-26　磁化曲线测量原理方框图

3）采样法测量交流磁滞回线　前面已经谈到，被测试样次级线圈输出电压正比于$\frac{dB}{dt}$，经积分，放大运算后，可得到与磁感应强度 $B(t)$ 成正比的电压信号，而初级磁化回路中串接的取样电阻上的电压正比于磁场强度 $H(t)$，将这两个信号同时加到示波器的 Y 轴和 X 轴输入，可以很方便地在示波器上观察到试样的磁滞回线。但将这两个信号直接加到 X-Y 记录仪上时，由于信号电压的频率太高，变化太快，记录仪的记录速度将无法跟上信号电压频率的变化，因此我们不能直接实现自动记录。如果能将这两个交流信号无失真地变换为两个缓慢变化的超低频电压信号（周期约几十秒），然后输入到 X-Y 记录仪，就能实现自动记录。

采样变换器能实现这一变换，它能将高频信号不失真地变换为缓慢变化的超低频信号。因此利用采样法原理测量交流磁滞回线的原理线路如图 4.3-27 所示。由图可知，音频电源供给被测样品磁化的功率，样品次级感应电压经运算放大器放大后送积分器，其输出与磁感应强度 B 成正比，然后输入采样器 I；而初级磁化电流在取样电阻 R_p 上的电压与磁场强度 H 成正比，直接送采样变换器 I1。两路采样变换器的输入信号分别加入 X-Y 记录仪的 Y 轴和 X 轴，由于采样变换器输出的是 B 和 H 的超低频变化信号，因此当初级磁化电流变化一周时，就能在记录仪上自动描绘样品的磁滞回线。

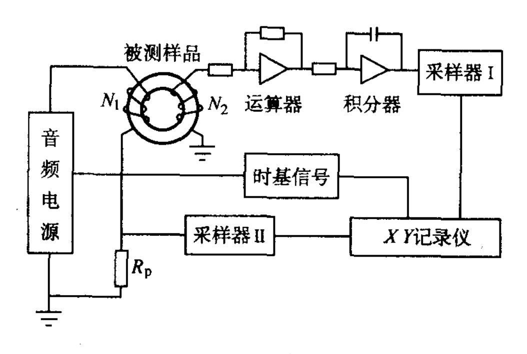


图 4.3-27　磁滞回线测量原理方框图

3.8.3　复数磁导率及损耗测量

从低频到甚高频的宽广频率范围内，软磁铁氧体被大量用作各种电感元件，这时，作用在材料上的交变磁场很弱，标志铁氧体软磁材料性能的参数主要是复数磁导率$\tilde{\mu}$的两个分量 μ_1，μ_2 以及它们随频率的变化。对于大部分在工频下使用的金属软磁材料（如硅钢片）则是以它们在交变场下磁化时的饱和磁感应强度和交流损耗（也称铁损）为主要技术指标。下面将主要介绍复数磁导率及铁损的测量。

（1）复数磁导率 μ_1，μ_2 及电桥法测量

磁性材料在弱交流场下磁化时，磁滞回线近似为椭圆形，B 和 H 的波形不发生畸变，因而可认为都是正弦。这和前面在大磁通密度下讨论的情况不同，那里 B 和 H 表现了强烈的非线性，二者不可能都为正弦，因此测量时约定保证 B 为正弦，以便测量数据可以对比。另外在弱交流场下，由于磁化的磁滞效应，磁感应强度 B 的变化落后于交变磁场 H 的变化，磁导率 μ 将为复数，即

$$\tilde{\mu}=\mu_1-j\mu_2 \tag{4.3-50}$$

上式 μ_1 为软磁材料复数磁导率的实部分量，它相当于直流磁化下的磁导率。由下面的推导还可知道，它代表软磁材料贮存的能量。μ_2 为虚部分量，代表软磁材料在交变磁场中磁能的损耗。定义品质因素 $Q=\frac{\mu_1}{\mu_2}$，它反映软磁材料在交变场下磁化时能量的贮存和损耗特性，与电感线圈 Q 值的定义相同。它的倒数为损耗角正切 $\tan\delta$，表示试样损耗大小，而 δ 为 B 落后于 H 的位相角。

1）带磁芯线圈的串并联等效　带磁芯的线圈是一个非理想电感，它除了包含电感分量外，由于磁性材料在交变场中反复磁化要消耗能量，还包含代表能量损耗的电阻分量。因此，我们可以把带磁芯的线圈等效成一个纯电感和一个纯电阻的串联，也可以把它等效成一个纯电感和纯电阻的并联，如图 4.3-28 所示。

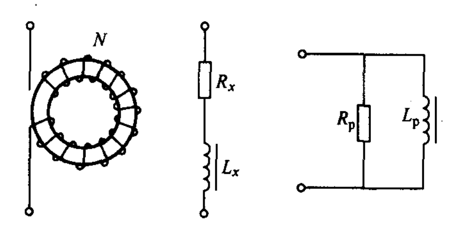


图 4.3-28　带磁芯线圈的串并联等效电路

由计算可知，当等效成纯电感 L_x 和纯电阻 R_x 串联时，复数磁导率 μ_1，μ_2 有如下表达式

$$\mu_1=\frac{1}{\mu_0 N^2 S}L_x$$
$$\mu_2=\frac{1}{\mu_0 N^2 S\omega}(R_x-R_0) \tag{4.3-51}$$

式中，N 为绕线匝数，S 为环形样品横截面积，l 为试样平均磁路长度，ω 为测量时交流磁场的角频率，R_0 为导线的铜电阻。在一般测量中，R_0 可以忽略。并定义

$$Q=\frac{\mu_1}{\mu_2}=\frac{\omega L_x}{R_x}$$
$$\tan\delta=\frac{1}{Q}=\frac{R_x}{\omega L_x} \tag{4.3-52}$$

当等效成电感 L_p 和电阻 R_p 的并联时，可得如下关系式

$$Q=\frac{R_p}{\omega L_p}$$
$$\tan\delta=\frac{1}{Q}=\frac{\omega L_p}{R_p} \tag{4.3-53}$$



测量中采用串联等效还是并联等效电路由所用电桥结构决定，它们之间没有本质差别，仅是为了计算方便，事实上，两者之间有如下换算关系式

$$L_x = \frac{Q^2}{1+Q^2} L_p$$

$$R_x = \frac{1}{1+Q^2} R_p \qquad (4.3\text{-}54)$$

从前面的这些公式可以看到，复数磁导率 μ_1，μ_2 的测量可归结为等效阻抗的测量。在磁测量中，常利用各类电桥测量带磁性线圈的等效阻抗，从而算出材料的磁导率。下面我们介绍两种最常用的电桥。

2）麦克斯韦-维恩电桥　这种电桥可用于弱场下测量软磁材料（主要是各种铁氧体材料）的复数磁导率，测量原理如图4.3-29所示。R_1，R_2，R_4 为无感电阻，R_3 为可调电阻箱，C_3 为可的调电容箱，G 为电桥的指零器。这里，将带磁芯的线圈等效成 R_x 和 L_x 的串联，并在弱磁场下进行测量。由于电桥接近平衡时，指零器两端的信号很小，而指零器是工作在指定的测量频率下，因此要求指零器有较高的灵敏度和选择性，一般都用选频放大器。测量时，在一定频率和磁化电流下，调节 R_3 和 C_3，使电桥达到平衡（即流过指零器的电流极小）。由电桥平衡时，相对两臂阻抗乘积相等，得关系式

$$L_x = R_2 R_4 C_3$$

$$R_x = \frac{R_2 R_4}{R_3} - R_1 \qquad (4.3\text{-}55)$$

代入式（4.3-51）和式（4.3-53），可求出 μ_1，μ_2 及试样的 Q 值。R_1 为与试样串联的标准小电阻，利用它可计算试样的磁场。

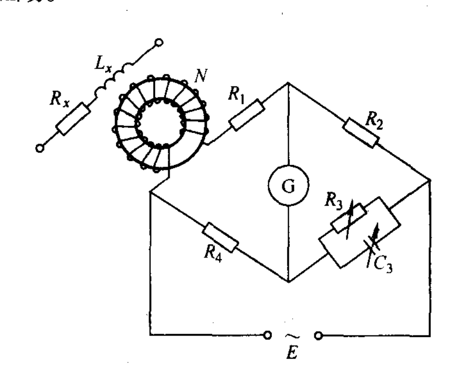


图4.3-29　麦克斯韦-维恩电桥原理

麦克斯韦-维恩电桥的优点是灵敏度高，因为它是用标准电容与被测电感相比较的，电容本身损耗小，随频率的变化也小，因此测量结果准确。该电桥测量范围较宽，高频可达30 MHz。

3）修正海氏电桥　另一种电桥为修正海氏电桥，图4.3-30为其原理图。这时将带磁芯的线圈等效为 R_p 和 L_p 的并联。R_0 代表待测环形试样绕线的铜电阻，为了将它从试样的损耗中扣除，可以先在直流下调节 R_W 使电桥平衡。然后在测量过程中，R_W 不再改变。测量时，在一定的频率下，调节 R_3 和 C_3 使电桥达到平衡。由于电桥平衡时，相对二臂阻抗乘积相等，得电桥平衡条件为

$$L_p = R_2 R_4 C_3$$

$$R_p = \frac{R_2 R_4}{R_3} \qquad (4.3\text{-}56)$$

这是两个非常简单的表达式。

除上面两种电桥外，变压器电桥和导纳电桥也被用来测

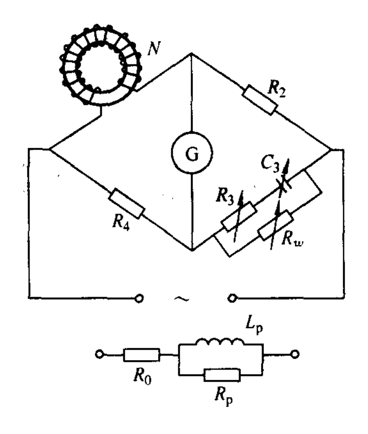


图4.3-30　修正海氏电桥原理

量复数磁导率。用变压器电桥测量时，将带磁芯的线圈等效成电感和电阻的并联，而导纳电桥是将串联阻抗等效成并联导纳的形式。由于被测铁氧体样品的电导很小，$\mathrm{tg}\delta$ 的测量精度受到一定的限制。

（2）Q 量计在磁测量中的应用

Q 量计是成品仪器，它利用谐振法原理测量软磁材料的 Q 值和串联等效电感 L_x，从而算得样品的复数磁导率。由于仪器简单，测量方便，在生产实践中被广泛用作试样的检验和测量。

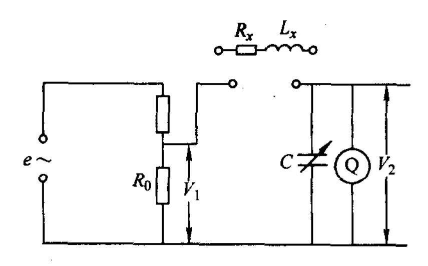


图4.3-31　Q 量计工作原理图

图4.3-31为 Q 量计的工作原理图，它是由高频信号发生器，谐振回路和直接标以 Q 值的真空管伏特计等组成。这时带试样的线圈等效成 R_x 和 L_x 的串联。测量时高频信号发生器 e 产生的高频信号经分压器在无感小电阻 R_0 上产生标准电压降 V_1，并加到由可变标准电容 C 及待测电感 L_x 组成的串联谐振回路上。测量时改变信号发生器的频率或调节可变标准电容 C，都可使回路串联谐振。谐振回路的总阻抗为

$$Z = R_x, \quad + \mathrm{j}\omega L_x + \frac{1}{\mathrm{j}\omega C} \qquad (4.3\text{-}57)$$

根据电学知识，串联谐振时，回路阻抗呈纯电阻，复数阻抗 Z 的虚部为零，因此

$$\mathrm{j}\omega L_x + \frac{1}{\mathrm{j}\omega C} = 0$$

得

$$L_x = \frac{1}{\omega^2 C} \qquad (4.3\text{-}58)$$

从谐振时的电容 C 及测量频率 ω，由上式可以求出带磁芯线圈的串联等效电感，代入公式（4.3-51），可算得试样的复数磁导率实部分量 μ_1。

设谐振时，谐振回路的电流为 i，谐振电容 C 两端电压 $V_2 = i\dfrac{1}{\omega C}$ 和串联等效电感 L_x 两端电压 $V_{L_x} = i\omega L_x$ 大小相等，方向相反。电阻 R_0 两端的标准电压 V_1 将全部降落在 R_x 上，因此

$$V_1 = iR_x$$



而

$$V_2 = V_C = V_{Lx} = i\omega L_x = \frac{V_1}{R_x}\omega L_x$$

则

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{\omega L_x}{R_x} = Q$$

如果测量时，我们固定标准电压 V_1，则谐振时，电容 C 上的电压就可直接用来标明 Q 值。再由 $Q = \frac{\mu_1}{\mu_2}$，可算得 μ_2 值。

如果在 Q 量计的输入端接一空芯线圈，用于棒状试样 Q 值的检验非常方便。只要将标准棒状软磁试样放入线圈，如有某一 Q_0 值，则对同一批试样检验时，当被检试样插入线圈，如 Q 量计的 Q 值大于 Q_0，则试样为合格的，反之，被检试样不合格。

(3) 其它谐振法则复数磁导率

1) LCCG 型高频电感电容测量仪　该仪器是一种谐振式仪表，可用来测量软磁铁氧体的磁导率。测量原理如图 4.3-32 所示。它有两个相似的高频振荡器，第一个振荡器中的振荡回路由电感 L_1，电容 C_1 组成，同时并联一个标准可变电容器 C_0。第二个振荡器的振荡回路由电感 L_2，电容 C_2 以及与 L_2 串联的被测电感 L_x 组成（即带试样的线圈）。这两个高频振荡器的输出同时输入混频器，混频后的差频信号经过滤波，放大送入零拍指示器。

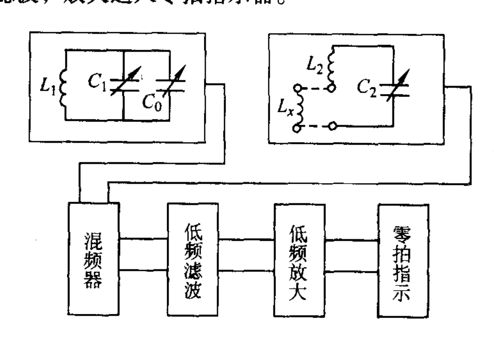


图 4.3-32　高频电感电容测量仪原理图

测量前先将 L_x 短路，$C_0 = 0$，微调 C_1，使两个振荡器的振荡频率相同，这时，它们混频后差频信号为零，零拍指示器指零，$C_1 L_1 = C_2 L_2$。然后将被测电感 L_x 接入，第二个回路的振荡频率变为 $\omega_B^2 = \frac{1}{C_2(L_2 + L_x)}$，而第一个回路振荡频率不变，因而零拍指示器不指零。调节 C_0，改变第一个回路的振荡频率，直到指示器仍然得到零拍，这时两个回路的振荡频率仍然相等，即

$$\omega^2 = \frac{1}{(C_1 + C_0)L_1} = \frac{1}{C_2(L_2 + L_x)}$$

由于 $C_1 L_1 = C_2 L_2$，从上式可得

$$L_x = \frac{L_1}{C_2} C_0 \tag{4.3-59}$$

比值 L_1/C_2 对每个量程都是一个常量，所以可用 C_0 直接表示电感量 L_x，代入公式 (4.3-51)，可求出 μ_1。

这种电感测量仪的优点是使用方便，有一定的灵敏度。因此，在一般的生产检验中被普遍使用。缺点是测量频率不能随意可调，而且只能测出带磁性线圈的等效电感，不能测量试样的损耗。

2) 固定短路同轴线和 1/4 波长谐振腔　电桥法及谐振法测量样品的复数磁导率，都是采用在环形试样上直接绕线，测量它的等效串联电感 L_x，然后利用 L_x 算出 μ_1。但当频率升高而仍用谐振法测量时，由谐振公式

$$\omega^2 = 4\pi^2 f^2 = \frac{1}{LC} \tag{4.3-60}$$

可知，若要提高它的测量频率，可减小 L（对一定的测试设备，谐振电容 C 有一最小值）。由公式

$$L = \frac{\mu_0 N^2 S \mu_1}{l} \tag{4.3-61}$$

可知，可通过减小 N，S 和增大 l 来减小 L。对给定试样，最有效的方法是减少 N。但圈数减少会引起漏磁和试样磁化不均匀，因此 N 有一可允许的下限值，这就是说，利用绕线法测量环形试样，测量频率不能无限增加，存在着一个频率上限。实践发现，这个频率上限一般不宜高于 20 MHz。若要在更高的频率下测量，必须采用另外的方法。

一种方法是采用短路同轴线，它是由同轴的内导体和外导体组成，如图 4.3-33 所示。短路同轴线相当于一个电感，被测试样不绕线圈，而直接将环状样品放入同轴线中，把同轴线内外导体的两个端点接入高频电桥或 Q 量计的测量端。这时我们可认为环形试样上仅绕了一匝线圈，然后测量放入样品前后短路同轴线电感和 Q 值的改变，利用前面的公式，可以求出试样的复数磁导率。

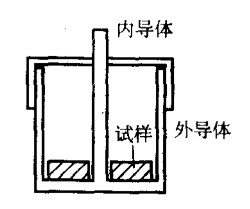


图 4.3-33　短路同轴线示意图

另一种方法是采用内导体长度可变的 1/4 波长同轴谐振腔。这种腔和短路同轴线形状类似，但腔内电磁场并非由内导体通以高频电流产生，而是采用磁耦合的形式输入。当置于谐振腔低端的小磁耦合线圈通以高频电流后，在谐振腔内就产生高频磁场，试样放在谐振腔底部。根据电磁场微扰理论，腔内放置铁氧体环以后，微扰效应将会引起谐振腔谐振频率 f 和品质因数 Q 的变化，利用高频接收设备来检测这些变化，从而就可算得 μ_1，μ_2。也可固定频率 f 改变谐振腔内导体的长度重新调谐（利用高频接收设备观察），谐振时，腔长 l 是谐振波长的 1/4。只要测出空腔和放置试样后谐振腔长度 l 和两个半功率点位置长度之差，就可算出试样的复数磁导率。

(4) 软磁材料损耗的测量

1) 硅钢片铁损的瓦特计测量法　硅钢片是工业上用量最大的一种软磁材料，主要用来制造各种类型的变压器、发电机或电动机、磁放大器等的铁芯，为了进行产品设计，材料试验，以提高硅钢片的性能，需要测量低频交流磁性，主要是交流磁化曲线及交流损耗。对金属软磁材料来讲，交流损耗不是复数磁导率而是指材料交流磁化下所消耗的功率 P (W/kg)，它是衡量金属软磁材料性能优劣的一个重要指标。

利用瓦特计和爱泼斯坦方圈可以测量硅钢片的损耗。它是世界各国公认的标准测量方法。爱泼斯坦方圈有四个各绕有初次级线圈的空心螺线管，将四个螺线管的初次级线圈分别串联组成两组线圈，每个螺线管的里面一组线圈相串后为次极线圈，外面一组相串后则为初级。被测硅钢片按规定剪切成一定的长条，然后以搭接的方式分别放入四个螺线管中，利用瓦特计可以测量试样的损耗。

瓦特计为电动式有效值仪表，是测量功率的重要仪器。它由两个线圈构成，一个是固定线圈，通以电流后产生磁场，另一个是活动线圈，它与仪表的指针连在一起，通以电流后将在固定线圈产生的磁场中转动。指针偏转的力矩与两

线圈中电流的乘积成正比。

交流磁化下，磁性材料损耗的功率可以表示为

$$P = f\int_0^T H\mathrm{d}B$$

f 为交流磁场的频率，积分在一个周期 T 内进行。在爱泼斯坦方圈的情况下，被测试样内磁场 H 与磁化电流成正比，而$\frac{\mathrm{d}B}{\mathrm{d}t}$又正比于方圈次级线圈的感应电压。如果将方圈的初级与瓦特计的固定线圈相串，次级与瓦特计的活动线圈相接，则瓦特计的偏转显然与材料的损耗成正比。

瓦特计法测量原理如图 4.3-34 所示，图中框形线圈为爱泼斯坦方圈。为简便起见，初级线圈 N_1 和次级线圈 N_2 仅分别画在一个边上，实际上是均匀分布在四个方圈上。可以看到，N_1 与瓦特计 W 的电流线圈相串（即固定线圈），N_2 与瓦特计的电压线圈串联，同时并接一只有效值电压表 V_e，Hz 为频率计，初级线圈电流由安培表 A 指示。硅钢片损耗测量时规定B(t)为正弦，因此电源应能满足这个条件，并有一定输出功率。

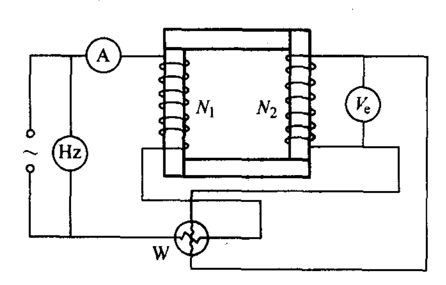


图 4.3-34 瓦特计法测量原理

实用时，硅钢片的铁损是指一定频率 f 和磁感应强度 B 时，单位质量的铁损 P_0（W/kg），P_0 又称比损耗。忽略伏特计测量的电压与次级绕组感应电动势的差别，利用瓦特计测量时，P_0 的计算公式为

$$P_0 = \frac{1}{m}\left(P_W - \frac{V_e^2}{R}\right) \tag{4.3-62}$$

式中，m 为试样的质量，V_e 为方圈次级电压有效值，P_W 为瓦特计测得的功率，它包含消耗在铁磁试样材料上的损耗以及伏特计线圈和瓦特计电压线圈上的损耗 V_e^2/R，因此试样的铁损应为瓦特表的读数 P_W 扣除次级回路各测量仪表所消耗的功率。与损耗 P_0 对应的磁感应强度 B_m 的值由下式计算

$$B_m = \frac{V_e}{4KfN_2S} \tag{4.3-63}$$

式中，K 为波形因子，在正弦 B 下，$K = 1.11$，S 为试样的横截面积。实际计算时，由于方圈的四角没有绕组，那里的磁感应强度要低于 B_m，损耗当然也小。为了折算成指定 B_m 下的损耗，引进了有效质量 m_e 的概念，并有经验公式

$$m_e = 0.839m \tag{4.3-64}$$

因此实际计算时，公式（4.3-62）中的 m 应以 m_e 代替。

瓦特计测量损耗操作简便，有一定的精确度。以前规定用 10 kg 试样的大方圈（每边长 50 cm），因此所用材料多，不仅剪切试样及测量费时，而且造成大量材料的浪费。后来虽然发展了一些标准小方圈，但还存在一些缺点。为了克服这些缺点，发展了硅钢带连续自动测量方法。这种方法能自动测量及自动记录打印，而且不破坏被检材料，精度基本上和瓦特计相同，因此它是一种很有实用价值的方法。

2）交流电桥法测量材料的损耗　在高于电动式瓦特表适用的频率范围，或试样尺寸太小以及瓦特计灵敏度不够的情况下，也可采用交流电桥测量软磁材料的损耗。这里只介绍用修正海氏电桥的测量方法，它对硅钢片小方圈的测量已被定为标准方法。

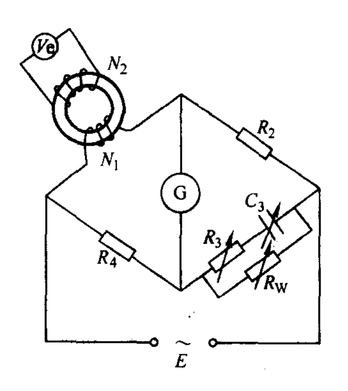


图 4.3-35 修正海氏电桥测量铁损原理

修正海氏电桥测量硅钢片损耗的原理如图 4.3-35 所示。试样做成环状，并绕以两组线圈。初级 N_1 为磁化绕组，并作为电桥的一个臂，次级 N_2 上并接一只有效值电压表。这时，样品等效为 R_p 和 L_p 的并联。为了保证测量时 B 为正弦，R_2 应取较低值。R_3，R_4 为可变无感电阻，C_3 为平衡电容，R_W 为平衡线圈直流电阻。G 为电桥指零器，由于它在指定频率下工作，应有高的灵敏度和选择性。

与测量复数磁导率方法相同，首先利用 R_W 将绕组 N_1 的铜耗平衡掉。损耗测量是在指定 B_m 下进行的，调节信号发生器的输出，在保证 B 为正弦的条件下，使试样次级电压有效值满足以下关系式

$$V_e = 4KfN_2SB_m \tag{4.3-65}$$

然后反复调节 R_3，C_3，使电桥达到平衡，则可得关系式 $R_p = \frac{R_2R_4}{R_3}$。而试样初级电压有效值为

$$V_1 = \frac{N_1}{N_2}V_e \tag{4.3-66}$$

所以试样的比损耗 P_0 为

$$P_0 = \frac{1}{m}\frac{V_1^2}{R_p} = \frac{R_3V_e^2}{mR_2R_4}\left(\frac{N_1}{N_2}\right)^2 \tag{4.3-67}$$

m 为试样的质量，P_0 的单位是 W/kg。

修正海氏电桥能测量软磁材料的复数磁导率，在大磁通密度下，保证磁感应强度 B 为正弦时，又能测量材料的损耗，且测量线圈的铜电阻又可扣除，测量精度和灵敏度也高，故一些国家将修正海氏电桥作为测试磁性材料交流磁性的标准方法。但由于在高磁通密度下，为了保证 B 为正弦，与试样相串臂的电阻 R_2 取得很小，因此电桥在极不对称的条件下工作。根据电桥理论，这样，将降低电桥的灵敏度，为了补偿这一损失，就要求指零器 G 有高的灵敏度和选择性。

编写：黄向东（福州大学）



第 4 章　材料光学性能

1　线性光学性能

激光出现以前的传统光学基本上研究弱光束在介质的传播、干涉、衍射、线性吸收、线性散射等现象。这些现象满足波的线性叠加原理，人们称之为线性光学。

线性光学性能的特性主要体现在以下两个方面：

1）在光频电场作用下，介质的电极化强度 P 与光频电场强度 E 成线性关系

$$P=\varepsilon_0\chi E \tag{4.4-1}$$

式中，ε_0 为真空介电常数；χ 为材料的电极化率，它是各种线性光学效应的起源。

因此，当光波在介质中传播时，不出现其他频率的光。

2）若两束以上的光波在介质中传播时，光波之间不发生相互作用或散射，服从独立传播原理；当它们在介质相同区域内相遇时，服从线性叠加原理。

线性光学性能广泛应用于普通光学制品、光学器件、建筑陶瓷和有机高分子材料等。

1.1　线性光学性能的基本参量与测量

1.1.1　折射、折射率

1）折射　当光线从一种介质（即入射介质）进入另一种介质（即折射介质）时，由于两种介质密度的不同以及介质中各种离子或粒子对光线的作用，在两种介质的界面处，光的速度发生变化使光线的传播方向发生改变，这种现象称为折射。如图 4.4-1 所示。

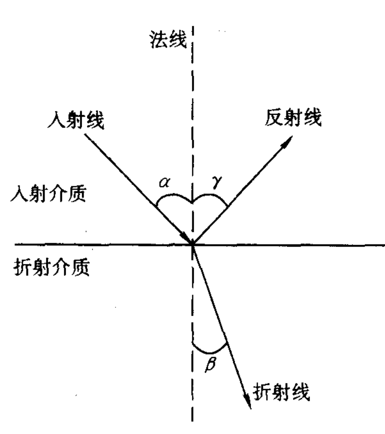


图 4.4-1　光的折射与反射

2）折射率　图 4.4-1 中入射介质为真空，那么根据折射定律，折射介质的折射率

$$n=\sin\alpha/\sin\beta=c/\nu \tag{4.4-2}$$

式中，n 为折射介质的绝对折射率，简称折射率；α、β 分别表示入射角和折射角；c、ν 分别表示光线在真空中的传播速度和光线在折射介质中的传播速度。

若入射介质和折射介质分别为两种不同的材料，则

$$n_{21}=\sin\alpha/\sin\beta=c_1/c_2=n_2/n_1 \tag{4.4-3}$$

式中，n_{21} 为折射介质对于入射介质的相对折射率；c_1、c_2 分别表示光线在入射介质中的传播速度和光线在折射介质中的传播速度；n_1、n_2 分别表示入射介质的折射率和折射介质的折射率。

由于光在空气中的传播速度 c_0 和光在真空中的传播速度 c 相差无几，因此可以认为

$$n=c/\nu\approx c_0/\nu \tag{4.4-4}$$

又因为 $\nu<c_0$，所以折射率是大于 1 的常数，常见玻璃与晶体的折射率列于表 4.4-1 中。

表 4.4-1　常见玻璃与晶体的折射率

（1）常见玻璃的折射率

玻璃	平均折射率	双折射率
由正长石组成的玻璃	1.51	
由钠长石组成的玻璃	1.49	
由霞石正长岩组成的玻璃	1.50	
氧化硅玻璃	1.458	
高硼硅酸盐玻璃	1.458	
钠钙硅酸盐玻璃	1.51～1.52	
硼硅酸盐玻璃	1.47	
重燧石光学玻璃	1.6～1.7	

（2）常见晶体的折射率

晶体	平均折射率	双折射率
氟化锂	1.392	
氟化钠	1.326	
氟化钙	1.434	
刚玉	1.76	0.008
方美石	1.74	
石英	1.55	0.009
尖晶石	1.72	
锆英石	1.95	0.055
四氯化硅	1.412	
正长石	1.525	0.007
钠长石	1.529	0.008
钙长石	1.585	0.008
硅线石	1.65	0.021
莫来石	1.64	0.010
金红石	2.71	0.287
碳化硅	2.68	0.043
氧化铅	2.61	
硫酸铅	3.192	
方解石	1.65	0.17
硅	3.49	
碲化镉	2.74	
硫化镉	2.50	
钛酸锶	2.49	
铌酸锂	2.31	
氧化钇	1.92	
硒化锌	2.62	
钛酸钡	2.40	



3）折射率的影响因素　材料的折射率主要与入射光波长、温度、压力、材料的组成、结构、密度和内应力等因素密切相关。

4）折射率的测试　折射率不仅是固体材料进行光学系统计算时的基本参量，而且标志着液体的纯度、浓度以及化学反应过程进行的情况和质量。因此，在材料科学的研究和材料生产过程中，固体材料折射率和液体折射率的测定都有同等重要的地位。

折射率的测量方法主要有以下四大类：

① 测角法。直接利用光的折射定律，测出光束通过待测试样的偏转角来测定折射率。这类测试方法又可分为最小偏向角法、自准直法、V棱镜法和全反射法等，主要的测试仪器有精密测角仪、V棱镜折射仪、阿贝折射仪等。

② 浸液法。以已知折射率的液体为参考介质来测定折射率。这类测试方法又可分法贝浸液法、傅科法、安德逊浸液法和贝克线法等。

③ 干涉法。利用折射率和光程差之间的关系，以干涉条纹的变化来实现折射率的绝对测量或相对测量。这类测试方法又可分干涉光谱法、F-P干涉法和全息干涉法等，主要的测试仪器有奥布列莫夫干涉仪、瑞利（Rayleigh）干涉仪、马赫-曾德（Mach-Zehnder）干涉仪和F-P（Fabry-Perot）干涉仪等。

④ 阴影法。主要用于研究透明物质的折射率分布和测量折射率微差。

几种常用折射率测试仪器的比较列于表4.4-2。

表4.4-2　不同折射率测量方法的比较

仪器与方法	测量精度	优　点	缺　点
V棱镜折射仪（V棱镜折射法）	$\pm 2\times10^{-5}$	1）测量精度高，可满足一般光学材料生产和设计的需要，样品小，不用抛光，使用浸液即可； 2）测量范围较宽，一般为 $n_0\pm0.25$（n_0 为棱镜折射率），$n_D=1.30\sim1.95$；	1）折射率测定范围受 n_0 的限制； 2）对浸液的折射率要求较高，而且多数浸液有毒
精密测角仪（最小偏向角法）	$\pm 3\times10^{-6}$	1）测量精度高； 2）折射率和色散测量范围不受限制； 3）可实现折射率的绝对测量，不需要标准块	1）对仪器精度要求高，操作复杂； 2）样品体积大且需精密抛光
两种阿贝折射仪（全反射法）	$\pm 1\times10^{-3}$	1）不需要单色光源，用普通白光即可测量透明、半透明液体或固体的 n_D 和 n_F-n_C 2）操作方便，测量速度快，设备简单、低廉	1）需要高折射率标准玻璃棱镜，所测的 n_D 必须小于 n_0，$n_D=1.300\sim1.700$； 2）测量精度低 3）待测样品需抛光
贝克线法	$\pm 2\times10^{-3}$	1）不要尺寸较大的待测样品，只要有少量的细颗粒或粉末试样就可测定； 2）测量范围不受棱镜折射率 n_0 的限制，对于 n_D 在1.9以上的高折射率或超高折射率也可测定； 3）操作方便，设备简单、低廉	测量精度低，某些浸液有毒

总之，折射率测定方法多种多样，每一种方法可供选用的测试仪器也有多种，但不同的测试方法或测试仪器的测量范围和测试精度都有差异。因此，在选用时，首先应考虑测量范围和测试精度的要求，其次是实验室的测试条件与设备。我国一般采用钠谱线作为测量折射率的光源，折射率用 n_D 表示。下面介绍两种应用较广且操作方便的测量方法和测量仪器。

① 阿贝折射仪法　阿贝折射仪就是根据全反射原理来测定介质的折射率的。图4.4-2阿贝折射仪测量原理图，AB 面以上为待测试样，其折射率为 n_1；AB 面以下为标准折射棱镜，其折射率为 n_2。当光线以不同的角度入射 AB 面时，其折射角都大于 i_c，如果用一望远镜在 AC 方向观察时，就可看到一半为明一半为暗的视场，明暗分界处即为临界角光线在 BC 面上的出射方向。

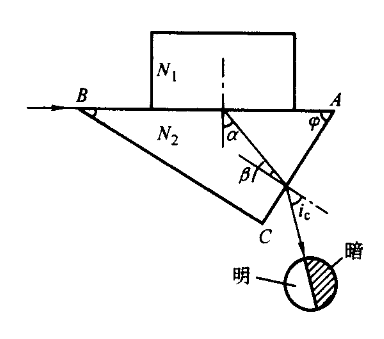


图4.4-2　阿贝折射仪测量原理图

对于图4.4-2的情况，可由折射定律得

$$n_1=\sin\varphi(n_2^2-\sin^2 i_c)^{1/2}-\cos\varphi\sin i_c \qquad (4.4\text{-}5)$$

当 φ 角及 n_2 为已知时，测得 i_c 角，就可计算出被测物体的折射率 n_1。

阿贝折射仪的外形与结构如图4.4-3所示。

② 浸液法　用浸液法测定介质的折射率时，一般采用贝克线法。将粉末试样浸入液体中，当光线照射试样和液体这两个相邻的物质时，试样边缘对光线的作用就像棱镜一样，使出射光总是折向折射率高的物质的一边，这样就在折射率较高的物质边缘上形成了道细的亮带，这道亮带被称为贝克线，如图4.4-4所示。如果用显微镜来观察这种液体和试样，当光线从显微镜的下部向上照射时，如果两者的折射率不同，就会形成贝克线，就可以看见液体中的试样。如果试样与液体的折射率相同，光线照射时没有贝克线生成，换言之，在试样周边没有亮带，在显微镜下就看不见试样了。这就是浸液法测量介质折射率的基本原理。

因为贝克线是由试样和浸液这两种相邻介质的折射率不同，光在接触处发生折射和全反射而产生的，所以无论这两个介质如何接触，在单偏光镜上观察时，贝克线的移动规律总是不变的；当提升显微镜的镜筒时，贝克线向折射率大的方向移动；当下降镜筒时，贝克线向折射率小的方向移动。根据贝克线的这种移动规律，就可以判断哪种介质的折射率大，哪种介质折射率小了。把已知折射率的一系列浸液依次

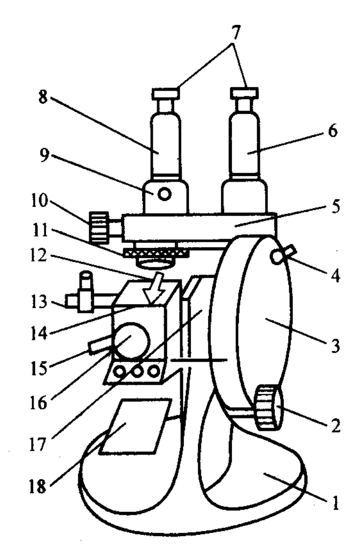
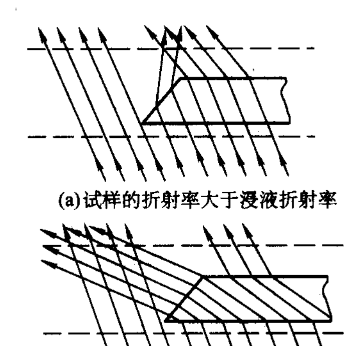


图 4.4-3 阿贝折射仪的外形与结构

1—底座；2—棱镜转动手轮；3—圆盘组（内有刻度板）；4—小反光镜；5—支架；6—读数镜筒；7—目镜；8—望远镜筒；9—示值调节螺钉；10—阿米西棱镜手轮；11—色散值刻度盘；12—棱镜锁紧扳手；13—温度计座；14—棱镜组；15—恒温器接头；16—保护罩；17—主轴；18—反光镜



(a) 试样的折射率大于浸液折射率

(b) 试样的折射率小于浸液折射率

图 4.4-4 贝克线形成示意图

与待测玻璃试样进行比较，当贝克线不清楚或消除时，所用浸液的折射率就是试样的折射率。

1.1.2 色散

(1) 色散定义和表征

材料的折射率随入射光的频率的减小或波长的增大而减小的现象，称为色散。在可见光区域附近，测量不同波长的光通过某种无色、透明材料的偏折角，即可得出这种材料的折射率与波长的关系曲线，即色散曲线。一般波长越小，折射率越大，角色散率 $dn/d\lambda$ 也越大。

在可见光区域，材料的折射率随光的频率的增大而缓慢增加的现象，称为正常色散。它的主要特点是：在波长一定时，不同材料的折射率愈大，角色散率 $dn/d\lambda$ 也越大，且不同材料的色散曲线具有形式上的相似关系。任何材料在紫外光区或红外光区只要存在选择吸收，在这些区域附近随波长的增大折射率会急剧减小，到达选择吸收区的波段时，光不能通过而是越过吸收区，在另一侧折射率的数值突然增加，而后随波长的继续增大折射率急剧减小。这种现象称为反常色散，如图 4.4-5 所示。

当给定入射光波长时，材料的色散值可用角色散率表示，角色散率可根据色散曲线确定。实际上，最通用的是采用平均色散和色散系数（又称阿贝数）来表示材料色散的大

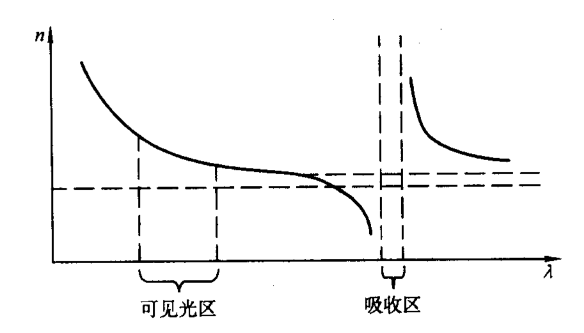


图 4.4-5 在红外光区的反常色散

小。它们的表达式为

$$平均色散 = n_F - n_C \quad (4.4\text{-}6)$$

$$色散系数\ \gamma = (n_D - 1)/(n_F - n_C)或(n_d - 1)/(n_F - n_C) \quad (4.4\text{-}7)$$

式中，n_F、n_C、n_D、n_d 分别为波长 486.1 nm、656.3 nm、589.3 nm、587.6 nm 时材料的折射率。

对于玻璃而言，它的色散除以上表达方式外，还可用部分色散和相对部分色散表示。部分色散是任意两波长之间的折射率之差；相对部分色散是部分色散与平均色散之比。

材料色散的影响因素主要有材料的组成、材料的密度、入射光波长和温度等。几种常见光学玻璃的光学常数如表 4.4-3 所示。

表 4.4-3 几种常见光学玻璃的光学常数

类型	牌号	基本系统	n_D	v_D
轻冕玻璃	QK	氟硅酸盐和硼硅酸盐	<1.50	>60
冕玻璃	K	硼硅酸盐	1.50~1.55	55~65
磷冕玻璃	PK	磷酸盐	1.50~1.65	>60
钡冕玻璃	BaK	钡硅酸盐	1.52~1.60	55~65
重冕玻璃	ZK	锌钡硼硅酸盐	1.60~1.70	55~65
镧冕玻璃	LaK	镧钡硼硅酸盐	>1.65	>50
冕火石玻璃	KF	铅钡硅酸盐	1.50~1.55	50~65
轻火石玻璃	QF	铅硅酸盐	1.55~1.60	40~50
火石玻璃	F	铅硅酸盐	1.60~1.65	35~40
钡火石玻璃	BaF	钡铅硼硅酸盐	1.50~1.65	35~55
重钡火石玻璃	ZBaF	钡铅硼硅酸盐	1.60~1.75	30~55
重火石玻璃	ZF	铅硅酸盐	>1.65	<35
镧火石玻璃	LaF	镧钡铅硼硅酸盐	1.70~1.80	30~50
重镧火石玻璃	ZLaF	镧钽钡硼酸盐	>1.80	<35
钛火石玻璃	TiF	氟钛硅酸盐	1.55~1.60	30~35
特种火石玻璃	TF	铅锑硼酸盐	1.53~1.63	43~53
氟冕玻璃	FK	氟化物和氟磷酸盐	<1.50	>75
特冕玻璃	TK	氟化物和氟砷酸盐	1.55~1.60	60~65

(2) 色散的测量

平均色散、色散系数、部分色散和相对部分色散是标志玻璃光学性能的重要参数，也是光学仪器设计工作者必备的参数。因此，材料色散大小的测量具有实际的意义。

材料色散的测量是应用折射率的测试方法，分别测出各种波长的材料的折射率，而后根据平均色散、色散系数、部分色散和相对部分色散的计算公式求算出材料的色散。因此，材料色散的测量方法与折射率的测试方法基本相同。表 4.4-4 列出常用谱线的波长和光源。

1.1.3 双折射

(1) 双折射

光在均质介质（如玻璃、等轴晶系的晶体）中传播时，

表 4.4-4　折射率测量常用谱线的波长、光源和符号

光谱线	汞紫线 h	汞蓝线 g	镉蓝线 F′	氢蓝线 F	汞绿线 e	氦黄线 d	钠黄线 D	镉红线 C′	氢红线 C	氦红线 r
元素	Hg	Hg	Gd	H	Hg	He	Na	Gd	H	He
波长(nm)	404.7	435.8	480.0	486.1	546.1	587.6	589.3	643.9	656.3	706.5

其传播速度不随光波的传播方向和振动方向的改变而改变，也就是，光在均质介质中总是以一个固定的速度传播。因此，均质介质在三维空间任何方向上都具有相同的折射率，并且光在均质介质中保持入射光的振动方向。无论入射光是自然光还是偏光，射入非均质介质后，都将分解成两束传播速度不同、振动方向相互垂直的偏光，这就是非均质介质的双折射现象。

在晶体光学中，通过改变入射光束的方向，可以发现晶体中存在一些特殊的方向，沿着这些方向传播的光不发生双折射，这些方向称为晶体的光轴。晶体的光轴方向可用偏光显微镜和晶体光轴定向仪确定。只有一个光轴的晶体叫做单轴晶体；有两个光轴的晶体叫做双轴晶体。当平行光束垂直射到单轴晶体时，折射光分成两束：一束光遵从折射定律，沿原方向在晶体内传播，折射率为常数，称为常光（或 O 光），另一束光不遵从折射定律，偏离原来传播方向，折射率为变数，称为非常光（或 e 光）；当平行光束垂直射到双轴晶体时，双折射后的两束光都是非常光，它们的折射率都随入射光的方向改变而改变。

（2）双折射的测量

双折射现象在非均质晶体中普遍存在。因此，通过折射率仪和入射方向，就可以确定每两束偏光的折射率的大小和振动方向，在此基础上就可深入研究晶体的各种光学特征，鉴定和区分各种晶体或矿物。

另外，在生产过程中，玻璃制品虽然经退火处理能够消除内应力，但是玻璃制品中仍然还会有不同程度的永久应力存在，并且这些应力过大会严重影响玻璃的使用安全和光学性能。因此，工业生产中，人们对各种玻璃制品的允许永久应力的检测和控制非常重视。由于内应力的存在使均质的玻璃在光学上变成非均质介质，当单色光通过玻璃时，同样产生双折射的现象，布儒斯特（Brewster）等的研究表明，玻璃的双折射程度与玻璃的内应力强度成正比。即

$$\Delta = B\sigma \tag{4.4-8}$$

式中，Δ 为光程差，$\mathrm{nm\cdot cm^{-1}}$；B 为布儒斯特常数（或应力光学常数），布，1 布 $=10^{-12}\ \mathrm{Pa^{-1}}$；$\sigma$ 为单向应力，Pa。

所以，应力双折射的测量是控制玻璃质量一种至关重要的手段。

材料的双折射值是非常光的折射率 n_e 与常光折射率 n_o 之差，双折射值常用 Δ 表示，即

$$\Delta = n_e - n_o \tag{4.4-9}$$

当 $n_e > n_o$ 时，$\Delta > 0$，非均质材料称为正晶体（如石英）；$n_e < n_o$ 时，$\Delta < 0$，非均质材料称为负晶体（如方解石）。实际上，在测量过程中不必求出折射率的差值，只要求出光程差或相位差以作为双折射的尺度。其中相位差常用用角度值或振动数表示，光程差表示方法如上所述。

双折射程差的测量方法主要有偏光仪观测法、干涉法和补偿器测定法等几种。偏光仪观测法不能进行定量测定，只能粗略估计光程差的大小；干涉法虽能依据干涉色对应的光程差计算双折射程差进行定量测定，但精度不高；补偿器测定法与前两种方法相比，它能进行精密的定量测量，并且广泛用于玻璃应力和晶体双折射程差的测定。下面着重介绍补偿器测定法和双折射的干涉法。

1）补偿器测定法　补偿器测定法的基本原理如图 4.4-6 所示。由光源射出的光经起偏器后，变成平面偏振光，当旋转检偏镜与之正交时，该偏振光不能通过，此时用眼睛所观察的视场是暗背景。如果在光路中放入试样（即非均质体或存在应力的玻璃）时，该偏振光通过试样后被分解成水平偏振光和垂直偏振光。当两束偏振光通过 1/4 波片组成的补偿器时，被合成为水平面偏振光，这一平面偏振光的偏振面对起偏镜产生的平面偏振光的振动方向存在一个 θ 角。因此，在视场中将会看到两条黑色条纹隔开的明亮区。旋转检偏器使试样中心变黑，根据检偏器的角度差 θ，就可计算试样单位长度的光程差 Δ。计算公式

$$\Delta = (\theta/\pi)\times\lambda/d \tag{4.4-10}$$

式中，Δ 为单位长度的光程差，$\mathrm{nm\cdot cm^{-1}}$；θ 为补偿时从检偏器的刻度盘上读取相位差，(°)；π 为弧度，180°；d 为用试样的厚度；λ 为光源的波长，通常采用 540 nm 的日光灯或 589.2 nm 的钠谱线或 546.1 nm 和 404.7 nm 汞谱线。

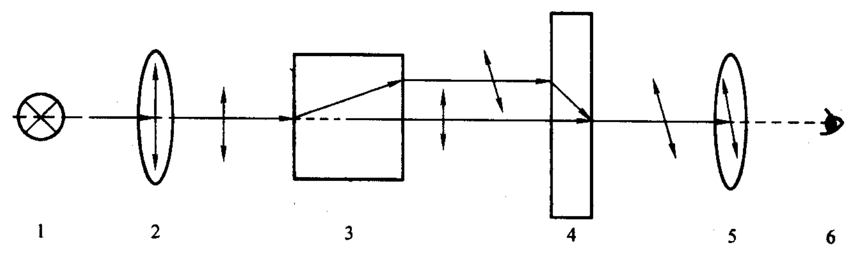


图 4.4-6　补偿器测定法的原理
1—光源；2—起偏器；3—试样；
4—1/4 波片；5—带刻度盘的检偏器；6—观测者

玻璃的应力通过将光程差 Δ 代入式(4.4-10)中即可求得，普通工业玻璃的布儒斯特常数为 $2.55\times10^{-12}\ \mathrm{Pa^{-1}}$。如果玻璃试样的应力很大，则检偏器视场的明亮区域变成有多级彩色条纹的区域，并被位于试样边缘和中央之间的黑色条纹隔开，这时可将一个 540 nm 的单色滤光片放入光路，这样当检偏器旋转时可观察到一些移动的亮暗条纹。将检偏器旋转到度盘的零位，替代无滤光片时零级暗条纹的位置，然后读出试样中央到零级暗条纹间的条纹数 N。

此时加进滤光片，并旋转检偏器使最近的暗条纹移到试样中央，同样可以得到角度差 θ，但玻璃应力引起的光程差按式(4.4-11)计算

$$\Delta = (N+\theta/\pi)\times\lambda/d \tag{4.4-11}$$

如果上述方法中采用的检偏器是两个半圆并成的复合检偏器，那么对偏振分析精度的提高非常有利。

2）偏振干涉色测定法　工厂常用一种由偏光干涉色来测定应力双折射的偏光应力仪，其结构如图 4.4-7 所示。

首先转动检偏器使视场变暗（即正交偏振状态），而后将试样放入光路中，在正交偏振光下与起偏器光轴成 45°的

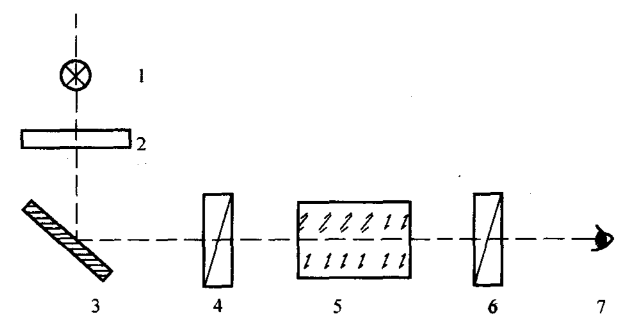


图 4.4-7　偏光应力仪结构

1—光源；2—毛玻璃；3—反光镜；
4—起偏器；5—试样；6—检偏器；7—观测者

表 4.4-5　正交偏振光下视场颜色和光程差的关系

颜色	光程差/nm	颜色	光程差/nm	颜色	光程差/nm	颜色	光程差/nm
铁灰	50	红	530	黄绿	845	蓝绿	1 200
灰白	200	紫	565	橙	945	橙	1 300
黄	300	蓝	640	红	1 030	绿	1 425
橙	422	绿	740	紫	1 100	橙	1 500

表 4.4-6　有灵敏色片时颜色和光程差的关系

当为张应力的颜色	光程差/nm	当为压应力的颜色	光程差/nm
黄	325	红	25
黄绿	275	橙	108
绿	175	淡黄	200
蓝	75	灰白	300
蓝绿	145	黄	265

方向来确定视场中呈现的颜色，依据两个方向上的最大颜色变化，按表 4.4-5 和表 4.4-6 查出其对应的光程差。如果仪器上装有灵敏色片，那么必须考虑该薄片固有的程差。

1.1.4　反射、吸收和透射

（1）反射、吸收和透射的概念

1）反射的定义和表征

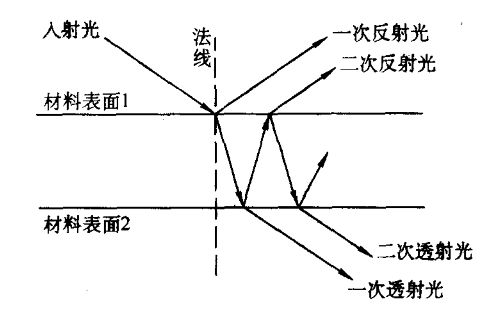
① 反射、规则反射、漫反射和混合反射　如果不考虑材料对光的吸收，那么当光照射材料时，入射光的一部分在界面处产生折射，另一部分光束在界面上返回入射介质，这一现象称为反射，如图 4.4-1 所示。材料表面粗糙度不同，材料反射的效果也不同。当材料的表面光滑时，材料对入射光的反射遵从反射定律，此类反射叫做规则反射或镜反射；当材料的表面粗糙不平时，从宏观上看，材料对入射光的反射是无规则的，此类反射叫做漫反射；若在材料的表面上既发生镜反射又发生漫反射，那么此类反射就叫做混合反射。当光线从空气进入两种或两种以上的透明或半透明材料时，在界面处所发生的反射和折射，可以连续的发生，如图 4.4-8a 所示。

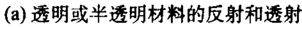
② 全反射　当光束从折射率较大的光密材料进入折射率较小的光疏材料时，折射角会大于入射角，若增大入射角达到某角度 θ_c，则折射角 β 将等于 90°，此时继续增大入射角，会发现界面处不发生折射现象，入射光的能量全部回到光密材料中，这种现象称为全反射，θ_c 角称为全反射的临界角，如图 4.4-8b 所示。根据折射定律可求得临界角

$$\theta_c = \arcsin\ (n_2/n_1) \tag{4.4-12}$$

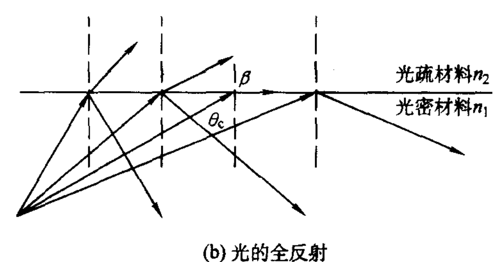
式中，n_1 为光密材料的折射率；n_2 为光疏材料的折射率。

③ 反射的表征　材料对光反射的程度一般用反射率或反射比表示。若入射角为 α，折射角为 β，根据能量守恒定





(a) 透明或半透明材料的反射和透射



(b) 光的全反射

图 4.4-8　材料对光的反射、透射以及全反射

率和波动理论，费涅耳（Fresenel）导出

$$R_S = \sin^2(\alpha-\beta)/\sin^2(\alpha+\beta),\ R_P = \tan^2(\alpha-\beta)/\tan^2(\alpha+\beta)$$

式中，R_S 为光的电矢量平行于入射面分量的反射率，此光称 S 光；R_P 为光的电矢量垂直于入射面分量的反射率，此光称 P 光。

当 $\alpha+\beta=90°$ 时，R_P 等于零。此时入射角是布儒斯特角，常用 α_B 表示。依据折射定律可知

$$\alpha_B = \arctan(n_2/n_1) \tag{4.4-13}$$

式中，n_1 为入射介质的折射率；n_2 为折射介质的折射率。

上式称布儒斯特定律或入射角的布儒斯特条件。当光从空气或真空中射到材料上时，

$$\alpha_B = \arctan n \tag{4.4-14}$$

式中，n 为材料的折射率。

由此可知，普通玻璃的布儒斯特角为 57°，白宝石的布儒斯特角为 60°，红外材料硅的布儒斯特角为 74°，锗的的布儒斯特角为 76°。若光从折射率为 n 的材料射向空气时，全反射临界角和布儒斯特角分别为

$$\theta_c = \arcsin(1/n),\ \alpha_B = \arctan(1/n) \tag{4.4-15}$$

因此 $\theta_c > \alpha_B$。由此可知，当入射角从零逐渐增大时，P 光的反射率先在布儒斯特角方向降低为零，再到全反射临界角处上升到 100%。也就是，在布儒斯特角和全反射临界角之间，随入射角的变化，反射率的变化极大。

由于自然光在各方向的振动机会均等，因此它的反射率

$$R = [\sin^2(\alpha-\beta)/\sin^2(\alpha+\beta) + \tan^2(\alpha-\beta)/\tan^2(\alpha+\beta)]/2 \tag{4.4-16}$$

当光垂直入射时，上式可变为

$$R_m = (n_{21}-1)^2/(n_{21}+1)^2 \tag{4.4-17}$$

式中，R_m 为反射系数；n_{21} 为折射介质的相对折射率。

若已知材料反射的辐射通量 Φ_ρ 和入射的辐射通量 Φ_o，则反射比 ρ

$$\rho = \Phi_\rho/\Phi_o \tag{4.4-18}$$

对于特定波长的光辐射，则称为光谱反射比，用 $\rho_{(\lambda)}$ 表示

$$\rho_{(\lambda)} = \Phi_{\rho\lambda}/\Phi_{o\lambda} \tag{4.4-19}$$

式中，$\Phi_{\rho\lambda}$ 为材料对于特定波长 λ 的反射辐射通量；$\Phi_{o\lambda}$ 为材料对于特定波长 λ 的入射辐射通量。



上述反映材料反射程度的表达式的物理意义表明：材料对光反射的大小取决于材料的反射系数、折射率、入射光波、入射角和光的偏振方向等。

2）吸收的定义和表征　光束穿过材料时，光强度被减弱的现象就叫做光的吸收。这是由于光作为一种能量流，在通过介质时，引起介质的价电子跃迁或使原子振动而消耗能量。另外，介质中的价电子因吸收光子能量而激发，当尚未退激而发出光子时，在运动中与其它分子碰撞，使电子能量转变为热能从而构成光能的衰减。在着色玻璃中，光的吸收突出表现为选择性吸收，这主要是由着色剂所引起的，其吸收强度取决于着色剂的种类和浓度，并与这两个因素成正比。

材料对光的吸收程度可用吸收系数表征，根据朗伯特（Lambert-Beer）定律，得

$$I = I_0 e^{-ad} \tag{4.4-20}$$

则

$$a = (1/d)\ln(I_0/I) = (1/d)\ln(1/T) \tag{4.4-21}$$

式中，a 为吸收系数，cm^{-1}；它取决于材料的性质和光的波长；对一定的波长而言，它是与介质性质有关的常数；d 为介质的厚度；I_0 为入射平面光波的强度；I 为光束通过介质后的强度；T 为总透射率；负号表示光强随介质厚度的增加而减弱；e 为自然对数。

若垂直界面的入射光在两个表面反复来回反射，那么就存在反复吸收和透过的现象。如果不考虑二次反射，则吸收系数 a 可用下面的公式计算

$$a = (1/d)\{2\ln[1-(n-1)^2/(n+1)^2] - \ln T\} = (1/d)[2\ln(1-R_m) - \ln T] \tag{4.4-22}$$

式中，n 为材料的折射率；R_m 为材料的反射系数。

在紫外、可见吸收光谱测定中，经常用光密度 A 和消光度 k 来表示光的吸收

$$A = -\ln T = ad \tag{4.4-23}$$

$$k = (1/cd)\ln(1/T) \tag{4.4-24}$$

式中，c 为着色剂的浓度。

若考虑两个表面反复来回反射、反复吸收和透过的现象且不考虑二次反射，光密度 A 和消光度 k 为

$$A = ad - 2\ln(1-R_m),\ k = (1/cd)[2\ln(1-R_m) - \ln T] \tag{4.4-25}$$

3）透射的定义和表征　部分入射光束从材料的一面穿过材料内部后，从另一面射出的现象，称为光的透射。正因为某些材料具有好的透光性，才呈现透明或半透明的状态。而多数材料是不透明的，其原因是材料中含有杂质、气孔、晶界和微裂孔等缺陷，降低材料透光性。表 4.4-7 列出了各种材料的透光波长范围。光的透射形式有规则透射、漫射透射和混合透射之分。遵从几何光学定律的透射称为规则透射；发生透射的光不遵从折射定律，传播方向是无规则的透射称为漫透射；规则透射和漫透射都同时发生的透射称为混合透射或总透射。

表 4.4-7　各种材料的透光波长范围

材料	能透过的波长范围 λ/nm	材料	能透过的波长范围 λ/nm
熔融二氧化硅	0.16 ~ 4	单晶氟化钙	0.13 ~ 11.8
熔融石英	0.18 ~ 4.2	多晶氟化钙	0.13 ~ 12
铝酸钙玻璃	0.4 ~ 5.5	氟化钡-氟化钙	0.75 ~ 12
偏铌酸锂	0.35 ~ 5.5	三硫化砷玻璃	0.6 ~ 13
方解石	0.2 ~ 5.5	硫化锌	0.6 ~ 14.5
二氧化钛	0.43 ~ 6.2	氟化钠	0.14 ~ 15
钛酸锶	0.39 ~ 6.8	氟化钡	0.13 ~ 15
三氧化二铝	0.2 ~ 7	硅	1.2 ~ 15
蓝宝石	0.15 ~ 7.5	氟化铅	0.29 ~ 15
氟化锂	0.12 ~ 8.5	硒化锌	0.48 ~ 22
氧化钇	0.26 ~ 9.2	锗	1.8 ~ 23
单晶氧化镁	0.25 ~ 9.5	碘化钠	0.25 ~ 25
多晶氧化镁	0.3 ~ 9.5	氯化钠	0.2 ~ 25
单晶氟化镁	0.15 ~ 9.6	氯化钾	0.21 ~ 25
多晶氟化镁	0.45 ~ 9	硫化镉	0.55 ~ 16

透光性是一个综合指标，一般采用总透射比表示。总透射比可用被材料透射的辐射通量与入射辐射通量之比表示，对于特定波长的光辐射，则称为光谱透射比。计算公式如下

$$\tau = \Phi_\tau/\Phi_o = \tau_r + \tau_d,\ \tau_{(\lambda)} = \Phi_{\tau\lambda}/\Phi_{o\lambda} \tag{4.4-26}$$

式中，τ、$\tau_{(\lambda)}$ 分别为材料的总透射比和光谱透射比；τ_r、τ_d 分别为材料的规则透射比和漫透射比；Φ_τ、Φ_o 分别为被材料透射的辐射通量和入射辐射通量；$\Phi_{\tau\lambda}$、$\Phi_{o\lambda}$ 分别为特定波长下被材料透射的辐射通量和入射辐射通量。

若光辐射通过均匀的无漫射层的材料内部时，出射的光谱辐射通量 $\Phi_{\lambda ex}$ 与入射的光谱辐射通量 $\Phi_{\lambda in}$ 之比称为光谱内透射比 $\tau_{i(\lambda)}$，即：

$$\tau_{i(\lambda)} = \Phi_{\lambda ex}/\Phi_{\lambda in} \tag{4.4-27}$$

根据朗伯特（Lambert-Beer）定律、散射规律和材料双面反复反射、吸收与透射的因素（忽略二次反射），总透光率可用下式表示

$$T = I/I_0 = (1-R_m)^2 e^{-(a+s)d} \tag{4.4-28}$$

综上所述，总透光率与材料的吸收系数、反射系数、散射系数、表面光洁度、厚度和光束入射角等有关

（2）反射、吸收和透射的测定

1）反射比的测定　反射比的测定可分为漫反射比测量和规则反射比测量。在光学工业、半导体技术领域、太阳能利用技术领域和材料表面性质的研究等方面，广泛需要规则反射比和漫反射比测量，以确定器件的表面质量。

① 漫反射比的测量　漫反射比的测量方法有绝对测量法和相对测量法。其中相对测量法在工业上得到了广泛的应用，此方法的优点是：仪器简单，测量方便；缺点是：它的测量准确性与所用的传递标准有关，若待测样品的反射角分布与标准样品不同时，将会产生系统误差。下面介绍采用积分球法进行漫反射比的相对测量的原理，

图 4.4-9a 是用积分球测漫反射比的原理图。将待测样品与反射比标准依次放在积分球的同一窗口上，当先后用同一入射光束照射积分球时，被样品或标准反射的通量由积分球收集，并由探测器接收，而设置的光阱消除规则反射分量。这样就能测出样品相对于标准的信号比 k，由于标准的绝对

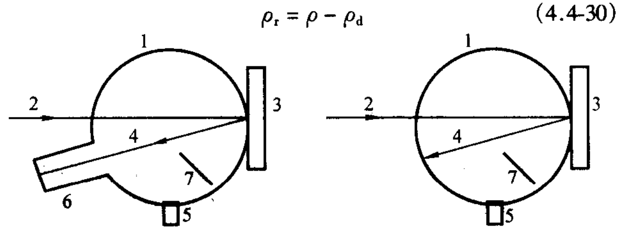


反射比 ρ_0 是已知量。因此样品的漫反射比 ρ_d

$$\rho_d = k\rho_0 \tag{4.4-29}$$

② 规则反射比的测量　测量规则反射比较方便的方法是利用积分球法将混合反射比 ρ 与漫反射比 ρ_d 测出，混合反射比的测量原理如图 4.4-10b 所示。而后利用下式计算规则反射比的值 ρ_r

$$\rho_r = \rho - \rho_d \tag{4.4-30}$$

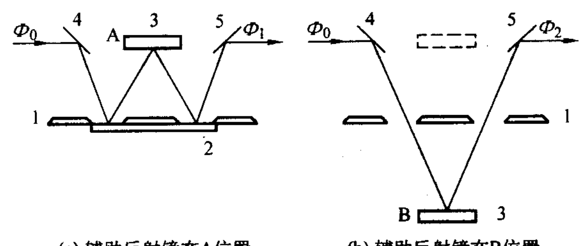


(a) 漫反射的测量　　(b) 混合反射的测量

图 4.4-9　积分球测反射比的原理

1—积分球；2—入射光；3—样品或标准（即窗口的位置）；4—规则反射分量；5—探测器；6—光阱；7—挡屏

对于只具有规则反射的样品，除了用积分球法测量其反射比外，还可用辅助反射镜法和双光路比较法。双光路比较法将在透射比测量中介绍，这里着重说明辅助反射镜法的原理，将样品放入样品架上，并把辅助反射镜放在 A 处，如图 4.4-10a 所示，测得通量 Φ_1，然后取出样品，把辅助反射镜放于 B 处，如图 4.4-10b，又测得通量 Φ_2，则反射比 ρ 为 Φ_1 与 Φ_2 比值的平方根。



(a) 辅助反射镜在A位置　　(b) 辅助反射镜在B位置

图 4.4-10　辅助反射镜法

1—样品架；2—样品；3—辅助反射镜；4、5—反射镜

2）吸收、透射性能的测量

① 透射性能的测量　透射性能的测量方法与反射比的测量方法基本相同，所采用的测量仪器也相同。这里着重简述采用积分球法和双光路比较法的原理。

积分球法测量总透射比的仪器是透射仪，如图 4.4-11 所示。由灯泡 3 发出的光经过聚光镜 4 与物镜 7 变成一束平行光，该束光通过试件 10 后进入积分球 14，经球内壁反射层多次反射后成为柔和的漫射光，使球壁表面各处的光照度相等。固定在积分球上的硒光电池 12 将球内的光照吸收后转换成光电流，并由检流计 15 指示反映出来。

当光路中没有试样时，设光通量为 Φ_1 的平行光束进入积分球内之后，此光束被硒光电池吸收所转换成的光电流是 I_1，此时打开快门 9，光电流使检流计 5 的光亮点偏转 100 格，而将试样 10 推入光路后，平行光束经试件反射，吸收后进入积分球内腔的光通量为 Φ_2，被硒光电池吸收转换成的光电流为 I_2，检流计光亮点偏转的格数为 a，则试样的透光率为

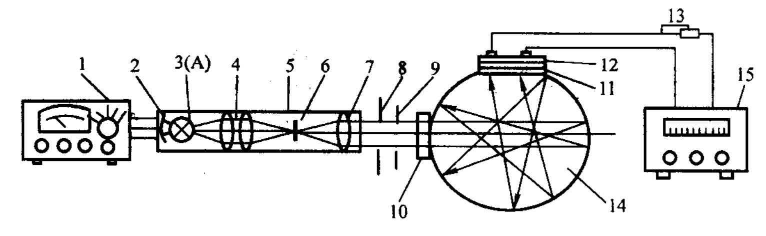


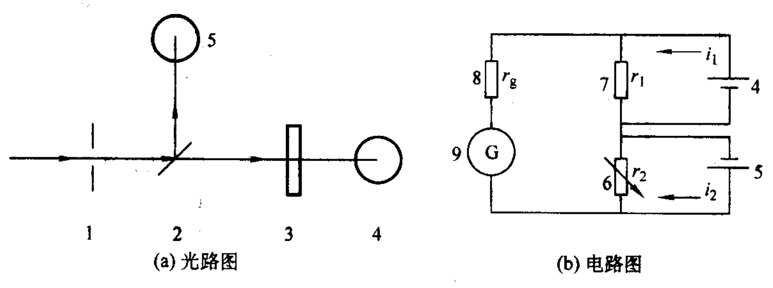
图 4.4-11　光率仪的测试原理

1—直流稳压电源；2—圆弧反光镜；3—灯泡；4—聚光镜；5—平行光管；6—固定光栏；7—物镜；8—可调光栏；9—快门；10—试件；11—抛光片；12—硒光电池；13—微调电位器；14—积分球；15—检流计

$$T = \Phi_1/\Phi_2 = I_2/I_1 = a \times 100\% \tag{4.4-31}$$

这样，从检流计光亮点偏转的格数就可以直接读出被测试样的透光率值。

图 4.4-12 是双光路比较法测量透射比的示意图。来自光源的光束被分光镜分为测量光和参考光两部分。每一束光都用通型号硅光电池接受。光电流 i_1 和 i_2 分别流过取样电阻 r_1 和 r_2，并分别产生电压降。测量时，在测量光束中放



(a) 光路图　　(b) 电路图

图 4.4-12　双光路比较法测量透射比

1—光阑；2—分光镜；3—样品；4—A 硅光电池；5—B 硅光电池；6—可调取样电阻；7—取样电阻；8—固定电阻；9—检流计

置样品的前后两次调节可变取样电阻 r_2，使 r_1 和 r_2 两电阻上的电压降两次达到平衡。两次平衡时对应的可变取样电阻值之比就是透射比。即

$$T = r_2' / r_2 \tag{4.4-32}$$

式中，r_2' 为放入样品且电路平衡时可变取样电阻值；r_2 为未放入样品且电路平衡时可变取样电阻值。

漫透射比和规则透射比的测量方法可参考漫反射比和规则反射比的测量方法。在采用积分球法进行光谱透射比的测量时，可将光源改成单色光射入积分球即可。

② 吸收系数的测量　光线通过透明介质时，其光通量是随光线在介质中通过的光程的增大而减小。当光束垂直入射时，吸收系数 a 为

$$a = (1/d)[2\ln(1 - R_m) + \ln(1 - R_m^2) - \ln T] \tag{4.4-33}$$

如果不考虑二次反射，那么采用式（4.4-22）计算。从吸收系数 a 的计算公式可知：只要测量透射比和反射系数，并将它们代入上式就可获得吸收系数。因此，吸收系数的测量实际上就是透射比和反射系数的测量。

(3) 应用反射和透射原理测量雾度、颜色和光泽度

1) 雾度的定义和测量方法　光线射到一透明或半透明物体上时，部分产生定向反射，部分产生漫反射，如图 4.4-13 中的左半球所示。光线进入样品后部分被吸收，部分被透过。在出射样品的光中，主透射部分按折射定律前进；其余部分产生半球透射其前进方向是散乱的，因此称为漫透射，如右图 4.4-13 中的右半球所示。

按 GB 2410—80 及 ASTM D1003—61（1997），以半球透射来考核的透光率，称为“半球透光率”。

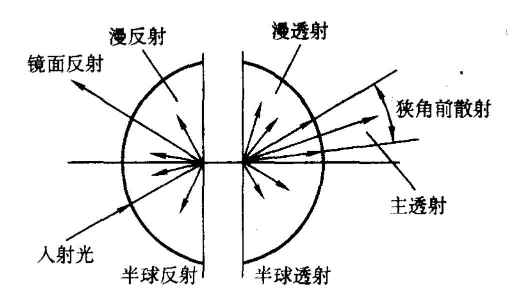


图 4.4-13　半球反射与透射原理

透过试样而偏离入射方向的散射光通量与透射光通量之比称为“雾度”。同样，在 GB 2410—80 及 ASTM D1003—61（1997）中所定义的雾度是指样品的“半球雾度”。

雾度测定仪采用平行照射、半球散射、积分球光电接收的方式，其测量方法如图 4.4-14 所示。由光源 1（卤钨灯）发出的光经过聚光镜 2，通过光栏 3，经遮光式调制器 4 射到物镜 5 上。物镜 5 射出一束平行光束，其光线偏离角不大于 3°，并将光栏 3 成像在出射窗口 10 上。出射窗对入射窗口中心的张角为 8°，光斑边缘与出射窗形成 1.3°的环带。积分球 7 内装有一可摆动的标准发射器 9，当测定透光率及总透射光时，标准发射器被控在位，挡住出射窗；当测散射光时，从出射窗处让开。固定在积分球上的硒光电池 8 将球内的光照吸收后转换成光电流，经检波放大 A/D 转换，微机处理后，显示透光率和雾度的测定值。

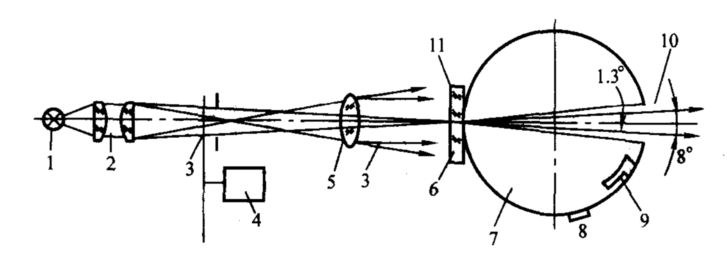


图 4.4-14　光率/雾度测定仪的测量原理图

1—光源；2—聚光镜；3—光栏；4—调制器；5—物镜；6—试样；7—积分球；8—光电池；9—标准发射器；10—出射窗口；11—入射窗口

2) 颜色的定义和测量　物质的颜色与光密切相关。按物理学的观点，太阳辐射是一种电磁波，太阳光只是其中的一部分，它是由不同波长的光所组成的。除可见光外，还有紫外光和红外光。通常，物质的颜色是物质对太阳可见光（白光）选择性反射或透过的物理现象（物质本身的自发光也使物质产生颜色，限于篇幅，这里不做介绍）。可见光被物体反射或透射后的颜色，称为物体色。不透明物体表面的颜色，称为表面色。

物体色测量方法的分类颜色测量方法一般分为光谱光度测色法和刺激值直读法两大类。

① 光谱光度测色法　光谱光度测色法用光谱光度计带积分球的分光光度计进行测定，测量波长的范围一般为 380 ~ 780 nm，不能小于 400 ~ 700 nm。试样测量结果是单色光与透过率或反射率的对应数据，需按公式经复杂的计算才能得出三刺激值和色品坐标值。

② 刺激值直读法　刺激值直读法用光电类测色仪器进行测定，这类仪器利用具有特定光谱灵敏度的光电积分元件，能直接测量物体的三刺激值或色品坐标，因而称之为光电积分仪器。光电积分仪器包括光电色度计和色差计等。

光电色度计是一种测量光源色和由仪器外部照明的物体色的光电积分测色仪器，用光电池、光电管或光电倍增管做探测器，每台仪器由 3 个或 4 个探测器将光信号变为电信号进行输出，得出待测色的三刺激值或色度坐标。

色差计是利用仪器内部的标准光源照明来测量透射色或反射色的光电积分测色仪器，一般由照明光源、探测器、放大调节、仪表读数或数字显示、数据运算处理等部分组成。通常用 3 个探测器将光信号转变为电信号进行输出，得出待测色的三刺激值或色度坐标；还可以通过模拟计算电路或连机的电子计算机给出两个物体色的色差值。因此，这是一种操作简便的实用测色仪器。

3) 光泽度的定义及测试方法

光泽是物体表面定向选择反射的性质，表现于在表面上呈现不同的亮斑或形成重叠于表面的物体的像。光泽度（用数字表示物体表面的光泽大小）是指物体受光照射时表面反射光的能力，通常以试样在镜面（正反射）方向的反射率与标准表面的反射率之比来表示

$$G = 100 \times R/R_0 \tag{4.4-34}$$

式中，R 为试样表面的反射率，%；R_0 为标准板的反射率，以抛光完善的黑玻璃作为参照标准板，其钠 D 射线的折射率为 1.567，对于每一个几何光学条件的镜向光泽度定标为 100 光泽度单位。

光泽度计是用于材料光泽度的测量，其原理如图 4.4-15 所示。仪器的测量头由发射器和接受器组成。发射器由白炽光源和一组透镜组成，它产生一定要求的入射光束。接受器由透镜和光敏元件组成，用于接受从样品表面反射回来的锥体光束。

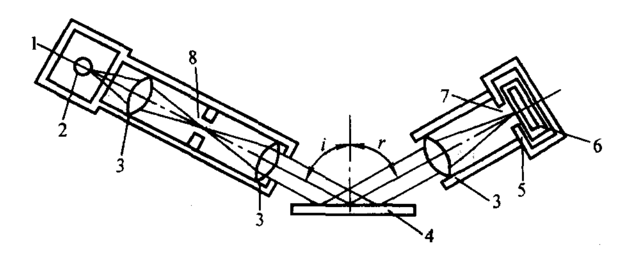


图 4.4-15 光泽度计的测量原理图

1—光轴；2—光源；3—透镜；4—试样；
5—光圈；6—受光器光圈；7—受光器；8—光源影像

在实际应用中，镜面反射率 R_0 常用下式计算

$$R_0=\{[\cos i-(n^2-\sin^2 i)^{1/2}]/[\cos i+(n^2+\sin^2 i)^{1/2}]+n^2[\cos i-(n^2-\sin^2 i)^{1/2}]/n^2[\cos i+(n^2+\sin^2 i)^{1/2}]\}/2 \tag{4.4-35}$$

式中，i 为入射光线和法线之间的夹角（入射角）；n 为材料的折射率。

这样，根据标准光泽板的折射率和确定的入射角，就可计算标准板的镜面反射率。将这个值定为 100 个光泽度单位，在光泽度计的刻度盘上刻出，对待测试样进行测定时，光泽度 G 就可在光泽度计的刻度盘上获得。

1.1.5 散色

（1）散色的定义和表征

光在通过气体、液体和固体介质时，遇到烟尘、微粒、悬浮液滴或材料中结构成分不均匀的微小区域（这些可统称为散射体），都会有部分能量偏离原来的传播方向而向四周弥散，这种现象称为光的散射。光的散射在材料中普遍存在，其类别如图 4.4-16 所示。

光的散射
- 表面散射（即漫反射）
- 体内散射
  - 弹性散射（属于线性光学范畴）
    - 廷德尔散射（$d \gg \lambda$）
    - 米散射（$d \approx \lambda$）
    - 瑞利散射（$d \ll \lambda$）
  - 非弹性散射（属于非线性光学范畴）
    - 斯托克斯-拉曼散射
    - 皮斯托克斯-拉曼散射
    - 布里渊散射

图 4.4-16 光的散射分类

d—散射体大小；λ—光波长

表面散射是由于物体表面不平所致，本质上与反射相同；体内散射则是由于物质内部的颗粒、分子或原子所产生的，因而与材料的物性相关。弹性散射中的廷德尔散射属于大颗粒散射，其本质仍然是反射、折射与衍射；而弹性散射中瑞利散射则属于小颗粒散射，其本质在于材料内部结构的不均匀。依据叠加原理，如果光波通过绝对均匀介质时，介质中的各点所发射的次波都是相干的，不发生散射。但是，大多数材料的结构不可能是绝对均匀的，由于热运动，材料的微粒或分子的密度总会有一些改变，或者微粒或分子的外形并不是对称的球体，

这样在材料中光波的传播方向会发生改变并且光强度也会减弱。这就是光散射的原因。

对于分布相对均匀的材料，光散射的规律与吸收规律相似：

$$I_s=I_0 e^{-sd} \tag{4.4-36}$$

式中，I_s 为在材料中散射的光强度；s 为散射系数。

对于廷德尔散射，有

$$s=3\ kV/2d_m \tag{4.4-37}$$

式中，k 为散射因素，取决于基体与散射体的相对折射率；V 为散射体的体积含量；d_m 为散射体的平均直径。

对于瑞利散射，则有

$$s=4\pi^4 d_m{}^3 V(n^2-1)^2/\lambda^4(n^2+2)^2 \tag{4.4-38}$$

显然，光的散射系数与材料中散射体（即结石、条纹、气泡、微裂纹、晶界等缺陷）的尺寸大小、数量、基体与散射体的相对折射率等有关。

（2）散色性能的测定

由于材料中存在的散射体对光的散射可判定和观测材料的结构缺陷。这里以无色光学玻璃为例简述光学材料均匀性以及条纹、气泡和结石缺陷的测定方法。

1）光学材料均匀性测定

① 光学材料均匀性的表征　玻璃的光学均匀性是指同一块玻璃中各部位间的折射率微差最大值 Δn_{max}，它可用干涉法测定。一般光学均匀性常用分辨率角的比值 β/β_0 或由折射率微差引起的光束平均发散角 $\Delta\theta$ 表示。它们分别可采用分辨率法和星点法来测定。其中分辨率法和星点法的测试仪器常用平行光管测试仪；干涉法的测试仪器则是各种干涉仪。

② 光学材料均匀性测定方法　星点法是一种半定量检验方法。测量装置如图 4.4-17 所示，它通过观察像平面上及像平面前后光束截面上星点像衍射图形的变化来评价被测样品的光学质量。通过对像平面上星点尺寸的测量可求出光束平均发散角 $\Delta\theta$，即

$$\Delta\theta=(D-D_0)/l' \tag{4.4-39}$$

式中，D 为放样品时的像点尺寸；D_0 为未放样品时的像点尺寸；l' 为像距。

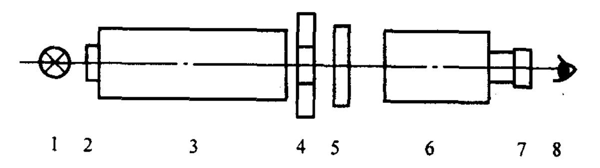


图 4.4-17 平行光管测试装置

1—光源；2—分辨率板或星点板；3—准直管；4—光阑；
5—样品；6—望远镜；7—目镜；8—观测者

分辨率法也是一种半定量检验方法。依据衍射理论，望远镜的物镜越大，衍射光斑的角直径越小。则理论分辨率角 β_0 为角直径（单位为 s）与物镜直径 D（单位为 mm）表示之比

$$\beta_0=120''/D \tag{4.4-40}$$

在实际的分辨率角 β 的测量时，先观测光学系统分辨率图案，将此图案与部颁标准 WT 1005—62 制作的五种图案板（板号 $N_1 \sim N_5$）进行对比，后根据分辨率图案数据表（请参看部颁标准 WT 1005—62）计算出 β 值。分辨率图案对应的分辨率角计算公式

$$\beta=2a/[f'_0\times(\pi/180\times60\times60)] \tag{4.4-41}$$

式中，a 为条纹宽，它可由已知板号、单元号及结合分辨率图案数据表查出 a 值，mm；f'_0 为平行光管的焦距，mm。

另外，其它光学材料均匀性测量方法在此不一一详述，在表 4.4-8 中对各种光学均匀性测试方法的比较，以供读者参考。

2）光学材料条纹缺陷的测定

① 光学材料条纹缺陷的表征　无色光学玻璃的条纹缺陷通常是指折射率突变的局部条状不均匀区域。折射率的变

表 4.4-8 光学均匀性测试方法的比较

方法	原理	精度	特点
全息干涉法	二次曝光全息差分干涉原理和经典干涉方程结合	目测：$\pm1\times10^{-6}$ 光电数据处理：$\pm1\times10^{-7}$	测量精度高；可同时实现折射率微差和厚度差的测量；差分干涉降低了对干涉仪光学元件加工的要求；对待测样品光学加工要求低；测试设备需专业人员操作，测量费时；测量结果不直观
台曼干涉仪	光的经典干涉原理	$\pm1\times10^{-6}$	测量精度高，操作方便；对干涉仪光学元件加工要求高，制作困难；对待测样品表面加工要求高
马赫－曾德干涉仪	光的经典干涉原理	对于薄片样品：$\pm1\times10^{-5}$；对于大尺寸试样：$\pm1\times10^{-6}$	测量精度较高；适用大尺寸试样的测量和质检；和星点法结合可测量大尺寸样品的静态光畸变；大口径干涉仪的制作困难
数字波面干涉仪	光的干涉相移和微机技术相结合	$\pm1\times10^{-6}$	测量精度较高，尤其用于面形检测；测量结果直观，可给出定量的数字化结果；仪器价格较贵，维护困难
多光束球面干涉法	球面干涉原理	$\pm1\times10^{-6}$	测量精度较高；适用大尺寸试样的测量和质检；对待测样品加工要求高
星点法	波前畸变原理	半定量检验	设备简单，操作方便，测量结果直观；用于固体激光棒的测量，可获得静态平均发散角；难以定量测试
刀口阴影法	波前畸变原理	可发 $\lambda/20\sim\lambda/50$ 的波面畸变，$\pm1\times10^{-5}$	设备简单，操作方便；属于灵敏度较高的定性测量方法；不用作高精度的定量的测量；大口径标准镜不易制作
分辨率法	光的衍射原理	半定量检验	设备简单，操作方便，测量结果直观；大口径平行光管不易制作，测量精度低，难以定量测试

化约为 $10^{-3}\sim10^{-5}$，横向不均匀尺度约毫米级。它可用投影条纹仪观测的条纹度或规定观察玻璃方向数表示，也可以用干涉法定量测量的微区条纹折射率分布（简称折射率定量分布或条纹折射率分布）表示。

采用相衬干涉显微镜或双光束显微干涉仪时，条纹折射率分布计算公式

$$\Delta n=\Delta m\lambda/h \tag{4.4-42}$$

式中，Δn 为条纹折射率分布；Δm 为干涉条纹级数变化；λ 为光源波长，nm；h 为样品的条纹厚度，nm。

采用马赫－曾德干涉仪时，条纹折射率分布计算公式

$$\Delta n=(1/h)[m\lambda-\Delta h(n-1)] \tag{4.4-43}$$

式中，n 为样品的平均折射率；m 为干涉条纹级数；Δh 为样品的条纹厚度差，nm。

② 光学材料条纹缺陷测定方法的比较　测量玻璃条纹缺陷的方法多种多样，表 4.4-9 列出玻璃条纹缺陷的各种测量方法，并就每一种方法的特点和原理做了简要的比较，以便读者选用。

表 4.4-9 玻璃条纹的各种检测方法比较

方法	原理	特　点
全息干涉法	漫射介质全息成像	不用折射液，样品加工方便；可用于大型毛坯检验；检出条纹的灵敏度不高
	二次曝光全息干涉	能定量测量条纹折射率分布；样品要两面抛光，检出条纹的灵敏度不高
经典干涉法	光的干涉原理	能定量测量条纹折射率分布；干涉仪制造困难，样品加工要求高，检出条纹的灵敏度不高
平面波投影法	条纹折射作用引起波面畸变	适用于大厚度材料的条纹检验；设备简单，操作方便；可确定条纹的轴向分布，灵敏度高；不能定量测量条纹折射率分布；检验结果会受检验者目视熟练程度影响
球面投影法	条纹折射、放大作用	适用于片状材料的条纹检验，灵敏度较高；使用方便，应用较广泛；不能定量测量条纹折射率分布；检验结果会受检验者目视熟练程度影响
刀口阴影法	波前畸变原理	检出条纹的灵敏度高；样品抛光要求较高
成像法	透镜成像原理	适用于大尺寸玻璃材料中的条纹定位；可确定条纹的轴向分布；不适合片状光学材料的条纹检验；大口径成像透镜制造困难

3）光学材料气泡和结石的测定

① 光学材料气泡和结石的表征　无色光学玻璃中的气泡和结石是在生产过程中产生的。它在光学系统中使光产生散射而降低玻璃的透光性，因此它是光学玻璃制品重要质量指标之一。无色光学玻璃中的气泡可根据每 100 cm^3 玻璃内允许含有气泡或结石的总截面积的大小进行分级，也可根据每 100 cm^3 玻璃内含有气泡或结石的的数量进行分级。

② 光学材料气泡和结石的测定　无色光学玻璃中的气泡和结石的检验一般采用气泡检查仪和气泡全息检验装置。

气泡检查仪如图 4.4-18 所示，照明器由 300～500 瓦的光源 1、聚光镜 2 以及可开启的活动狭缝 3 组成，样品 4 后放置黑色屏幕 5。检验时，用照明器对玻璃样品 4 中的气泡 6 进行照明，观测者的眼睛直接从样品的侧面观察即可获得玻璃的气泡度。



气泡全息检验原理如图 4.4-19 所示。测量时，将样品放入准直激光光束中，由每个气泡产生的衍射光波成为全息图的物光波，直接透射波为参考波。这时对整个样品而言，全息图处在近场区；对每个气泡而言，全息图处在远场区因此可获得气泡的夫朗和菲全息图。一般同轴全息图固有的孪生像干扰，对气泡全息测量不产生明显的影响，所以采用同轴全息图既能满足气泡形态和统计分布测量的需要，又可以降低对光源相干性的要求，测量设备也较简单。再现时，若采用电视显示和计算机处理数据，就可实现气泡和结石等杂质颗粒测量的自动化。气泡全息图的制作基本方式包括无透镜系统和有透镜系统。

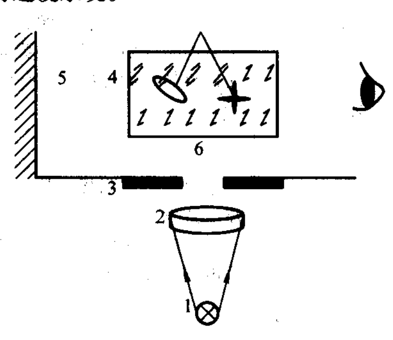


图 4.4-18　气泡检查仪

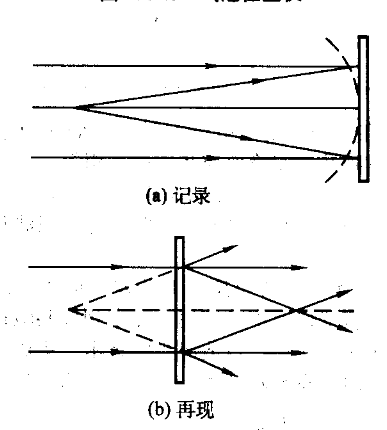


图 4.4-19　气泡全息检验原理

1.2　线性光学性能的应用

线性光学性能不仅是衡量线性光学材料质量的重要指标，而且还是非线性光学材料的基本性能和质量指标。因此，许多材料的使用功能与线性光学性能息息相关。

1.2.1　透光性的应用

光学系统成像的清晰度与材料的透明度成正比，因此，在可见光区，特别是近紫外光区，有时要求扩展到紫外光区和红外光区，新型的光学系统要求光学材料具有高透明度。正因为光学玻璃具备此性能，它广泛用于制造光学仪器和装置的核心部件，以及显微镜、经纬仪、水平仪、照相机、电影机、航空航天用的多光谱、军用夜视仪和瞄准器、科研用光谱仪、分光光度计、激光全息技术等装置的关键部件。此类光学玻璃有属于含碱硼硅酸盐系统的冕玻璃和钡冕玻璃、属于铝硅酸盐系统的轻冕玻璃、属于无碱硼硅酸盐系统的重冕玻璃和钡火石玻璃、属于铅钾硅酸盐系统的火石玻璃和镧冕玻璃等。非线性光学材料的使用范围与相应的使用价值，不仅要求材料具有高透光率的线性光学性能，而且要求材料透光范围宽，尤其是激光变频材料和光折变材料。依据增加透光性是减小材料的反射率和增加比辐射率的有效途径，美国、日本等先后开发研制出了具有透紫外光、透红外光和透红橙光等的无碱和有碱玻璃纤维增强不饱和聚酯型透光复合材料。

由于内部的气孔、杂质、晶界和晶体结构对光的吸收、散射，一般陶瓷不具有透光性。但在采取提高原料的纯度、少量掺杂外加剂和采用热压法、热等静压法或热锻法制备工艺等提高材料透明度的措施后，就可制备透明 α-Al_2O_3 陶瓷。透明 α-Al_2O_3 陶瓷的最大特点是对可见光和红外光具有良好的透光性，总透光率为 90%～95%，因此常用作红外检测窗材料和钠光灯管材料。

1.2.2　反射的应用

光反射是在材料的表面或内界面上发生，利用反射与材料表面性质、材料折射率和材料组成等的关系以及镜反射、漫反射和全反射的机理，依据实际的需要，人们生产出丰富多彩产品。在玻璃器皿表面研磨出许多直角棱面或宽阔面组成的图案，并进行抛光，光线照射后，由于多个表面的镜反射和色散，可获得很好的艺术效果。天然宝石的加工也是如此。某些金属材料表面对光的反射率随吸收率的增高而变大，如银、金等，因此许多艺术玻璃利用它们的特性来进行表面装饰，以达到流光异彩的效果。为了使建筑陶瓷以及搪瓷产品在生活中具有很好的装饰性，人们在缺乏光泽度的陶瓷坯体和搪瓷珐琅的表面涂上不同的釉层，以调节它们表面的光泽度。在玻璃的镜面上涂一层折射率中等、厚度为光波长（即可见光中部波长）的四分之一的涂料，当光线射到玻璃上时，一次反射波正好被二次反射波抵消，这样就可获得折射率高且反射率低的玻璃，大多数的显微镜和许多光学系统都采用这样的物镜。建筑中的“不可见”窗户也采用这种涂料。利用全反射的机理，阿贝折射仪中的三棱镜实现对各种材料折射率的测定。光纤实现对信号的传输也运用了此原理，因具有通信容量大、不受电磁场干扰且保密性能好等特点，广泛用于通信领域、光纤传感领域和功率传输领域。制造光纤的材料有玻璃光纤（如以石英为主成分的石英光纤，氟化物玻璃、卤化物玻璃和硫系玻璃的红外光纤）、塑料光纤和塑料玻璃混合光纤。

1.2.3　吸收和散射的应用

实际上，透射性与材料的光吸收、光散射有关，反射率随材料表面对光的吸收率的变化而变化，而漫反射也就是光散射。大部分情况下，材料对光的吸收都属于选择性吸收，有色玻璃的制造正是利用各种金属离子对光的选择性吸收而呈现不同色彩的性能。光色玻璃具有光色互变的功能，即材料经光的照射，在可见光区产生光吸收使颜色或透光度发生变化，而停止光照后又恢复其原来透光度。因此，它应用极为广泛，如汽车和建筑物的挡风玻璃、计算机图像显示装置，全息存贮介质、激光 Q 开光、强防护材料、光学仪器透镜材料、药物包装品、玩具和眼镜等。非晶态硅或掺杂 Ni 的非晶态硫系半导体对太阳光子能量最大范围的吸收系数很大，如厚度为 1 μm 的非晶态硅-氢合金可吸收太阳光能 90%以上，并且在可见光范围具有很好的光导特性，因此它们是很好的太阳能电池材料。

人们通常根据散射光的强弱来判断材料的光学均匀性的好坏或观察材料结构缺陷，如玻璃气泡和结石的鉴定、材料位错的光散射层貌激光术鉴定。另外，对各种介质弹性散射性质的测量和分析，可以获得胶体溶液、浑浊介质与晶体、玻璃等光学材料的物理化学性质，还可确定流体中的散射微粒的大小和运动速率。利用激光在大气中的散射可以测量大气中悬浮微粒的密度和监测大气污染的程度。

1.2.4　双折射的应用

利用晶体的双折射可以制成特殊的光学元件，在光学仪器和光学技术中应用。如洛匈棱镜、渥拉斯顿棱镜、尼科尔棱镜、各种晶体波片等；利用双折射元件装配的偏光干涉仪



和偏光显微镜分别可测量微小的相位差和材料的应力分布；利用不同厚度的晶体组合构成的双折射滤光器已在激光技术中获得应用。

1.2.5 其他光学现象的应用

(1) 发光与发光材料

发光是一种物体把吸收的能量，不经过热阶段，直接转换为特征辐射的现象。发光的特征为发光颜色、发光强度和发光持续时间，其中发光强度可用发光强度计、积分光度计和光照度计来测量。发光材料品种繁多，依据激发方式的不同分为光致发光材料、场致发光材料、射线致发光材料等，几种典型发光材料的应用见表4.4-10。

表4.4-10　几种典型发光材料的应用

激发方式	材料类别	发光材料的化学成分	应用
光致发光	荧光材料	芳香族化合物、杂环化合物等	主要用于显示、显像、照明及日常生活用品（如洗涤剂、荧光涂料、荧光化妆品、荧光灯、半导体激光显示等）
	磷光材料	激活剂是银、铜、锰、锑和铕等；基质是第Ⅱ族金属的硫化物、氧化物、硒化物、氟化物、磷酸盐、硅酸盐和钨酸盐等	
	上转换发光材料	YOCl：Yb、Er，Y_2O_3：Yb、Er，LaF_3：Yb、Er，$La_4Ga_2O_2$：Yb、Er，NaF：Yb、Er，$La_4Ga_2O_2$：Yb、Ho等	
电致发光	直流电场发光材料	ZnS：Mn、Cu，ZnS：Ag，Cd：Ag等	主要用于照明板、数字显示器、直流电致发光显示电视、小型计算器电子手表数字化仪表、计数器及各种家用电器的显示等
	交流电场发光材料	ZnS：Cu，Cl；ZnS：Pb，Cu，Cl；ZnS：Cu，Al等	
	发光二极管	SiC；GaP：Zn，O；GaP：N；$GaAS_{0.35}P_{0.65}$：N等	
射线致发光	阴极射线致发光材料	ZnO：Zn；ZnS：Ag、Cu；$GaSiO_4$：Mn、Pb；Zn_2SiO_4：Mn；CaWO4：W；Y_2O_3：Eu；$InBO_3$：Tb；Y_2SiO_5：Tb等	用于X射线透视及照相、X射线显示系统、CT系统等
	X射线致发光材料	$CaWO_4$；ZnS：Ag；CsI：Na；CsI：Tl；$BaSO_4$：Eu；La_2O_2S：Tb；Lu_2O_2S：Tb；Y_2O_2S：Tb等	

(2) 激光与激光材料

当激光工作物质的粒子吸收了外来能量后，就要从基态跃迁到不稳定的高能态，很快无辐射跃迁到一个亚稳态能级，在亚稳态时，粒子数目不断积累增加，当亚稳态粒子数大于基态粒子数，即实现粒子数反转分布后，粒子就跌落到基态并放出同一性质的光子，光子又激发其它离子也跌落到基态，释放出新的光子，若这种光的放大是在一个光谐振腔里反复作用，便构成光振荡，并发出强大的激光。这就是激光的发射过程。激光具有相干性好、单色性好、方向性好和亮度高等特点。激光器是由泵浦源、激光工作物质和光学谐振腔组成，其中激光工作物质是激光器的核心。到目前为止，已研制出的固体激光工质材料虽有上百种之多，但具有实际使用价值的主要有红宝石（Al_2O_3：Cr^{3+}）、掺钕钇铝石榴石（$Y_3Al_5O_{12}$：Nd^{3+}）、掺钕铝酸钇（$YAlO_3$：Nd^{3+}）和掺钕硅酸盐玻璃、掺钕硼酸盐玻璃、掺钕磷酸盐玻璃等，它们常用于激光束加工、激光束切割、激光手术、激光通信、激光雷达、激光武器、激光核聚变与分离同位素等。

2 非线性光学性能

自从1961年发现激光倍频现象以来，至今已有40余年的时间。在此期间，激光的优异特性、激光与物质相互作用的特点导致了非线性光学的产生和发展。当光波在非线性介质中传播时，会引起非线性电极化，导致光波之间的非线性作用，高强度的激光所导致的这类作用更加显著，这种与光强相关的光学效应，称为非线性光学效应。研究这些非线性光学效应的理论，即称为非线性光学。

非线性光学的研究内容可概括为两方面：

1) 非线性光学现象与效应的发现，内在机理和规律性的研究。主要的非线性光学现象有如下三种：

① 在线性介质中传播的各光波间相互耦合而呈现的倍频、和频、差频、四波混频、受激拉曼散射与布里渊散射等；

② 介质在光场作用下由于折射率的变化引起光束的自聚焦、光束自陷及光双稳效应和感应光栅等；

③ 当共振介质在超短脉冲作用下，产生的光学参量振荡、饱和与反饱和吸收、多光子吸收、光子回波和自由感应衰减等。

2) 非线性光学材料与技术的开发与应用。例如：倍频技术在激光核聚变研究中的应用、光学相位共轭技术在改善激光光束质量中的应用、自适应光学技术、集成光学、光学信息存储与实时全息显示技术、光学孤子通信技术等。

2.1 非线性光学性能的概念

光作用于介质后产生的各种光学效应均来源于介质在光频电场中的极化，介质的极化强度 P 与光频电场强度 E 之间的关系可表示为

$$P = P^{(1)} + P^{(2)} + P^{(3)} + \cdots = \chi^{(1)}E + \chi^{(2)}E^2 + \chi^{(3)}E^3 + \cdots \tag{4.4-44}$$

对于各向异性材料而言，上式可变为

$$\begin{aligned} P_i &= P_i^{(1)} + P_i^{(2)} + P_i^{(3)} + \cdots \\ &= \sum \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_1) + \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \\ &\quad \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \cdots \end{aligned} \tag{4.4-45}$$

其中

$$P^{(1)} = \chi^{(1)}E,\ P^{(2)} = \chi^{(2)}E^2,\ P^{(3)} = \chi^{(3)}E^3,\cdots$$

$$\begin{aligned} P_i^{(1)} &= \sum \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_1),\ P_i^{(2)} = \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2), \\ P_i^{(3)} &= \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3),\cdots \end{aligned} \tag{4.4-46}$$

式（4.4-44）和（4.4-45）中，$P^{(1)}$ 或 $P_i^{(1)}$ 为线性极化强度；$P^{(2)}$ 或 $P_i^{(2)}$、$P^{(3)}$ 或 $P_i^{(3)}$ 分别表示二阶非线性极化强度、三阶非线性极化强度；$\chi^{(1)}$ 或 $\chi_{ij}^{(1)}$、$\chi^{(2)}$ 或 $\chi_{ijk}^{(2)}$、$\chi^{(3)}$ 或 $\chi_{ijkl}^{(3)}$ 分别为线性极化率、二阶非线性极化率、三阶非线性极化率。

当入射光强度较弱时，上述两公式中二阶以上非线性极化强度都可忽略不计，因此极化强度 P 与光波电场 E 成正比；当光强较大时，介质产生了非线性极化，上述两公式中



二阶以上非线性极化强度不可忽略，各种非线性光学效应分别来自上述这些非线性极化项。非线性极化率的大小反映了介质对光场非线性响应的强弱。根据 Kleinann 全交换对称性要求，在极化强度表达式中，电场的偶次方项如二阶非线性效应在具有中心对称的介质中为零，而与奇次项相关的非线性效应如三阶非线性效应则在所有介质中都存在，因此，玻璃与 32 种晶类材料都有可能产生三、五阶等奇次项的非线性光学效应；32 种晶类中只有 18 种材料有可能产生二、四阶等偶次项的非线性光学效应。当基频光射入非线性光学材料时，如果基频光沿途诱发的倍频光相位与基频光相位符合相位匹配条件，那么非线性光学材料将有效地射出倍频光；否则会因相位不一致而产生倍频波相互抵消的现象。因此 18 种非线性光学材料中只有 16 种晶类及 Ge-P 和 Ge 掺杂的 SiO_2 光纤才具有非零的二阶非线性光学效应。由此可知，产生非线性光学性能的条件主要是入射光为强光、满足 Kleinann 全交换对称性和相位匹配。

非线性极化是光波场与介质相互作用的宏观体现，其微观作用机理随介质和其它影响因素的不同而异。主要的物理机制有如下几种：

1）电子的贡献　光场的作用可以引起原子、分子中电子云分布的畸变；

2）分子的振动和转动，包括晶格的振动；

3）分子的重新取向和分布　在光场作用下感生电偶极矩之间的相互作用会引起分子在空间的重新取向和分布，进而改变介质折射率；

4）电致伸缩　电场作用于介质，使作用区介质密度发生变化；

5）温度效应　当介质对光场存在吸收时，吸收的能量可通过无辐射跃迁转变成热，使介质温度发生改变，介质密度随之改变，最终导致折射率的改变。

2.2　非线性光学晶体结构与性能的关系

1962 年，Armstrong 等将晶体的倍频系数与其电子波函数进行关联，给出了求解晶体非线性光学系数公式。这标志着人们从理论上探索晶体非线性光学效应物理过程的开始。目前，许多学者通过对晶体非线性光学系数的深入研究，提出了多种理论，也发展了许多种近似计算方法。这些理论都是以晶体的结构及其相关理论（如能带理论、价电性的量子理论、粉末倍频效应法等）为基础，从不同角度出发，探讨了非线性光学晶体的结构与性能的关系。主要的理论模型有：非谐振振子模型、双能级模型、键电荷模型、键参数模型、电荷转移理论、阴离子基团模型和双重基元结构模型等。表 4.4-11 对这些理论的模型和适用性进行对比。

表 4.4-11　七种理论模型的比较

模型名称（提出时间和学者姓名）	理论模型	适用性
非谐振振子模型（1965 年，Bloembergen）	依据晶体在激光照射下，电子所受的非简谐恢复力对应的非简谐势场，建立了电子运动方程式，导出了非线性介质中电极化的一般关系式	模型计算结果，只能停留在对晶体非线性光学系数的定性和半定量的水平。现在很少人采用
双能级模型（1969 年，Philips 和 Van Vechten）	晶体中所有的能带简化为导带和价带，采用两个能带之间的平均带隙来近似计算晶体的非线性光学系数	由于忽略所有三能级间的电荷转移对晶体非线性光学系数的作用，模型只适用于金刚石结构型、闪锌矿结构型和纤维锌矿结构型等具有四面体配位的晶体的二价电极化率的计算
键电荷模型（1969 年，Levine 等）	晶体的线性极化率和非线性极化率，全部来源于价键成键区的过剩电荷的贡献。由已知的线性极化率实验值即可确定键电荷，从而计算晶体的非线性极化率	模型适用于计算 $A^{II}B^{V}$、$A^{II}B^{VI}$、$A^{IV}B^{IV}$、$A^{I}B^{III}C^{IV}$、$A^{II}B^{III}C_2^{V}$、$A^{II}B^{IV}C^{IV}$ 等不同结构型及 $LiNbO_3$、$NaBa_2NB_5O_{15}$、$LiTAO_5$、HgS 等晶体的非线性极化率；模型对高度化离子性晶体不适用
键参数模型（1974 年，Bergman 等）	晶体的宏观倍频系数是单个化学键对微观倍频系数贡献的几何叠加，而单个化学键是产生非线性光学效应的基元。因此依据实验值确定的单个化学键贡献即可计算同一结构类型晶体的倍频系数	模型适用于碘酸盐晶体的倍频系数的计算
电荷转移理论（1970 年，Davydov、Ouder 等）	每个有机分子是产生非线性光学系数的基元，若有机分子在电子跃迁时伴随偶极矩的改变而有很大的变化，则分子对非线性光学系数的贡献最大	主要用于具有 π 电子体系的有机化合物
双重基元结构模型（1987 年，许东等）	在一个几何八面体的顶点上，有选择地配置各种有机和无机基团，通过八面体中心离子与它们之间的相互作用，两种结构基元相互影响又结合成一体，并保证畸变八面体与有机的共轭体系微观倍频效应相互叠加而不是相互抵消，从而形成更有利产生大的非线性光学效应的结构	适用于金属有机络合物半有机晶体材料的设计和研究
阴离子基团模型（1974 年，陈创天等）	晶体的非线性光学效应是一种局域化效应，晶体中产生非线性学效应的结构基元是阴离子基团，与 A 位阳离子关系不大，晶体的非线性光学效应是入射光波与各阴离子基团的微观倍频系数的几何叠加。阴离子基团的微观倍频系数可用基团的局域化分子轨道通过二级微扰理论进行计算	模型适用于各种不同类型的氧化物晶体的倍频系数的计算；对以 BBO 晶体为起点硼酸盐系列晶体的结构与其非线性光学性能关系，都可以获得合理的解释

2.3 非线性光学性质与测量方法

2.3.1 非线性光学材料的光学性质

非线性光学材料的光学性质是控制非线性光学材料质量以及保证材料获得人们所需的非线性光学效应至关重要的因素。优质的非线性光学材料应具有非线性光学系数或三阶非线性极化率大、高透光率和宽的透光范围、光学均匀性好、较好化学稳定性和热稳定性、抗激光损伤阈值高、易实现相位匹配、合适的双折射率和消光比大等。因此主要关注的非线性光学性质是非线性光学系数（一般指二阶非线性极化率）、三阶非线性极化率、抗激光损伤阈值、非线性折射率、双折射率和锥光图、主折射率、透光率和透光率范围、消光比、光学均匀性和材料的结构缺陷观测等。这里仅对非线性光学系数、三阶非线性极化率、抗激光损伤阈值、非线性折射率、消光比、激光转化率和材料的结构缺陷观测的测量方法做简单的介绍，其余性质的测量方法请参看线性光学性能的相关部分。

2.3.2 非线性光学性质的测量方法

（1）非线性极化率

1）非线性光学系数　根据已建立的和频与谐波产生理论，可以从二次谐波输出功率的测量值推算出非线性光学系数。测定材料的非线性光学系数的方法主要有相位匹配二次谐波发生法（简称 SHG 法）、Maker 条纹法和激光粉末倍频效应法。

① SHG 法　SHG 法既用于可相位匹配的晶体非线性光学系数的绝对测量也用于其相对测量。在进行非线性光学系数相对值测量时，通常以 KDP（分子式 KH_2PO_4）或 ADP（分子式 $NH_4H_2PO_4$）晶体的 χ_{36} 作为参比标准，在同样实验条件下，先后测定样品与参比晶体的倍频功率、两晶体的双折射率和晶体的通光长度等，就可得到非线性光学系数相对值 χ_r（即样品的非线性光学系数 χ 与参比标准 χ_{36} 的比值），因此依据参比标准 χ_{36}，就可计算样品的非线性光学系数。

② Maker 条纹法　Maker 条纹法是利用不能实现相位匹配的倍频效应的实验中，倍频光强度随样品转动，出现近似周期性变化的条纹，测定样品的非线性光学系数 χ。此方法也可用于以 KDP 晶体的 χ_{36} 作为参比标准的非线性光学系数相对值测量。

③ 激光粉末倍频效应法　此方法是利用粉末倍频效应的原理对非线性光学系数进行相对测量的方法。粉末倍频效应法的原理是：用脉冲激光照射一薄层粉末，将所产生的二次谐波强度，与相同测试条件下的标准晶体粉末（如 KDP、α-SiO_2 和 ADP 晶体）的二次谐波强度进行比较，以此确定其相对强度。粉末倍频效应实验装置如图 4.4-20 所示。实验

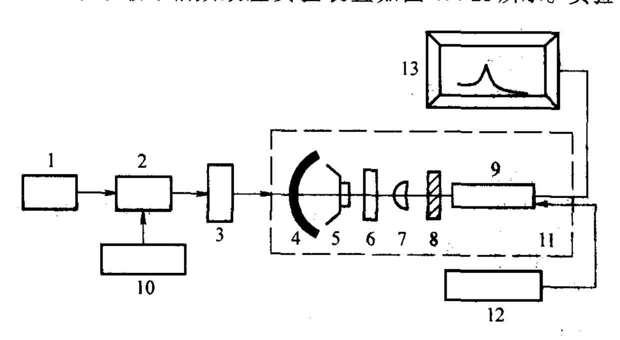


图 4.4-20　激光粉末倍频实验装置

1—氦氖激光器；2—YAG 激光器；3—窄带滤光波片；4—抛物面反射镜；5—样品盒；6—基频滤光波片；7—短焦距透镜；8—光栅；9—光电倍增管；10—激光电源；11—暗箱；12—高压电源；13—示波器

中，将待测样品制成球形小颗粒，并浸入折射率与其匹配的油中，旋转球形小颗粒，找出入射波的相位匹配的方向，测出倍频信号强度，依据晶体的定向方位，便可测得样品的有效非线性光学系数 χ_{eff}。而后依据 χ_{eff} 与相同测试条件下的标准晶体粉末的非线性光学系数和相位匹配角的函数关系式，即可计算出待测样品的非线性光学系数。

2）三阶非线性光学系数　三阶非线性极化率的测定方法很多，主要有干涉法、椭圆法、三波混频法、光束畸变法、双波耦合法、光学克尔快门法、简并四波混频法、Z 扫描曲线法、电光克尔效应法、电场诱导二次谐波法和三次谐波法等，前八种方法用于测量非线性折射率 $n_2[\chi^{(3)}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)]$。非线性折射率 n_2 与三阶非线性极化率 $\chi^{(3)}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)$ 的关系式

$$n_2=(12\pi/n_0)\chi^{(3)}(-\omega,\omega,\omega,-\omega) \qquad (4.4\text{-}47)$$

式中，n_0 为材料的线性折射率。

通过式（4.4-47）即可求得极化率 $\chi^{(3)}(-\omega,\omega,\omega,-\omega)$；后三种方法分别测量 $\chi^{(3)}(-\omega,\omega,0,0)$，$\chi^{(3)}(-2\omega,\omega,\omega,0)$ 和 $\chi^{(3)}(-3\omega,\omega,\omega,\omega)$。目前常用的方法有简并四波混频法、Z 扫描曲线法和三次谐波法。简并波混频法和扫描曲线法将在非线性折射率测量中介绍。下面简述三次谐波法。

三次谐波法实验装置如图 4.4-21 所示。当由激光器 1 发出频率为 ω 的激光，通过滤光片 2 滤去荧光，经聚焦透镜照射在样品 4 上时，由于样品的三阶非线性极化效应，可产生频率三倍于基频光的相干光，此光通过滤光片 6 可滤去基频光，让三倍倍频光通过，经过单色仪 7 和光电倍增管 8 后的光电信号被示波器接收记录。测量过程中移动样品时，样品的厚度是变化的，通过三次谐波强度与样品厚度关系，由楔形固体材料的干涉条纹即可获得样品的三阶非线性极化率。

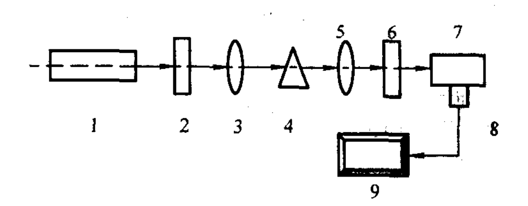


图 4.4-21　三次谐波法实验装置

1—激光器；2，6—滤光片；3，5—聚焦透镜；4—楔形样品；7—单色仪；8—光电倍增管；9—示波器

（2）抗激光损伤阈值

非线性光学晶体抗激光损伤阈值是关系到晶体的使用范围和价值的指标。一般采用折射率畸变法测定。光源可采用 Nd：YAG 激光发出的脉冲激光（波长为 1 064 nm），曝光时间为 10^7 ~ 10^8 脉冲。

（3）非线性折射率

测量材料的非线性折射率是研究材料的非线性光学性质的重要手段。主要方法有：干涉法、椭圆法、双波耦合法、光学克尔门法、三波混频法、光束畸变法、简并四波混频法、单光束 Z 扫描技术和双色 Z 扫描技术等。由于前五种实验装置复杂或精度低，较少使用，而光学克尔门法适用于液体样品非线性折射率的测量。因此，这里只介绍简并四波混频法、单光束 Z 扫描技术和双色 Z 扫描技术。

1）简并四波混频法　所谓四波混频（four-wave mixing）法是指利用三个入射光波在介质中相互作用产生第四个出射光的现象测定材料的非线性折射率。通常采用两束频率分别为 ω_1、ω_2 的强泵浦光和一束频率为 ω_3 的弱探测光。在相位共轭情况下，两束强的反向传播的泵浦光，一束弱的和前向泵浦光有一定夹角的探测光同时相交于样品池，由三阶非



线性极化率产生的第四束信号光的传播方向和探测光的传播方向相反。对于三阶非线性光学过程，相位共轭信号和泵浦光强$I(=\sqrt{I_1I_2})$的三次方成正比。如果上述相互作用的四个光波的频率相同，则称为简并四波混频。简并四波混频产生的信号光是其中一个入射光的相位共轭光波。实验中测出其强度，依据光强与非线性折射率的关系式，即

$$n = n_0 + n_2 I \tag{4.4-48}$$

可计算材料的非线性折射率 n_2。

2）单光束Z扫描技术　单光束Z扫描（Z-scan）的实验光路如图 4.4-22 所示。在透镜前面用一分束镜（BS）将入射光分为两束，一束光通过一面凸透镜后入射到样品上，透过样品的光强由位于远场小孔屏后的探测器 D_1 记录。另一束光用 D_2 探测器接收，作为参考光用来修正由于激光器输出能量波动引起的误差。当样品沿 Z 轴相对于焦平面移动时，通过位于远场的一个有限的小孔来测量非线性介质的透过率，该透过率为样品位置 Z 的函数。下面我们通过一个例子简单说明 Z 扫描曲线和样品的非线性折射率之间的关系。先假定介质的非线性折射率为负值，即 $n_2<0$，样品的厚度比会聚激光速的衍射长度短（即薄样品近似条件成立）。样品从远离焦点的左方（$-Z$ 方向）向焦点移动过程中，由于开始时样品远离焦点，光速辐射强度较低，样品非线性折射率的改变可以忽略。此时的透过率 D_1/D_2 保持为一常数。当样品接近焦点时，辐射强度增加，导致样品内出现自感应透镜现象。一个位于焦点前的负自感应透镜将对光束进行准直，这样传至远场小孔屏处的光束将变窄，从而导致透过率 D_1/D_2 增大。样品继续向右（$+Z$ 方向）移动并越过焦点，则出现自散焦，光速发散，传至远场中小孔屏处的光束变宽，导致透过率 D_1/D_2 减小。这表明当样品在焦点或其附近移动时，就同在焦点或其附近放一个薄透镜一样，并不改变光束在远场中的模式。样品远离焦点时（$+Z$ 方向），由于光束辐射强度降低，透射率 D_1/D_2 又变为一常数，则 Z 扫描已基本完成。通过实验可获得 Z 扫描曲线，如图 4.4-23 所示。图中负的非线性折射率在 Z 扫描中的标识，即 $n_2<0$ 的曲线，是透射率在焦点前出现最大值（峰），在焦点后出现最小值（谷）。对于非线性折射率为正的材料，其 Z 扫描曲线与非线性折射率为负的材料的 Z 扫描曲线类似，但透射率的变化与上面的情况正好相反，即先再现谷点后再现峰点，如图 4.4-23 中 $n_2>0$ 的曲线所示。Z 扫描技术的突出优点是可以立即从实验数据中得出非线性折射率的符号，并容易通过对样品的简单分析，估算出非线性折射率 n_2 的大小。

3）双色Z扫描技术　双色（two color）Z 扫描是在单色 Z 扫描光路中再引入一束波长不同的入射激光，使得两种不同波长的激光同时入射到测试样品上。其中一束强光作为激励光场，其频率记为 ω_c，而另一束很弱的光作为探测光，其频率记为 ω_p，非线性效应由强激励光场产生。双色 Z 扫描技术的一个独特的优点是可以比较方便地测量非简并非线性系数的变化$\Delta n(\omega_p,\omega_c)$和非简并非线性吸收系数的变化$\Delta\alpha(\omega_p,\omega_c)$等。

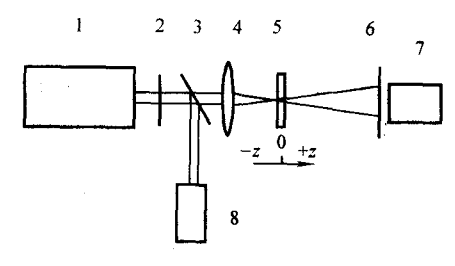


图 4.4-22　单光束 Z 扫描实验光路与装置
1—激光器；2—衰减器；3—分光束镜；4—凸透镜；5—样品；6—小孔屏；7、8—探测器

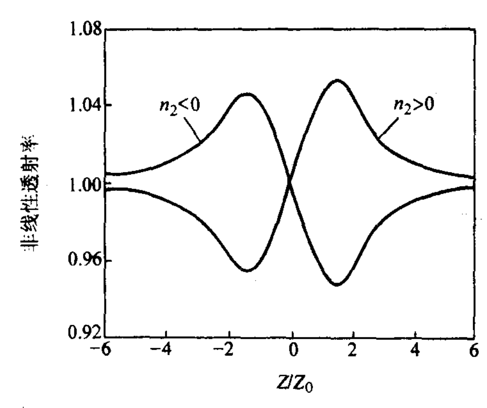


图 4.4-23　Z 扫描曲线
$n_2<0$ 表示非线性折射率为负，
$n_1>0$ 表示非线性折射率为正

实现双色 Z 扫描测试的一种简单的方法是采用倍频探测光，即在单色 Z 扫描光路中加入一个倍频晶体 HG 和偏振器 P（如图 4.4-24 所示）。选取倍频晶体的倍频效率在 1%左右，这样使得基频光和倍频光的光强比值较高，此时的激励光场就是基频光场（即 $\omega_c=\omega_0$），而探测光场则是其倍频光场（即 $\omega_p=2\omega_0$）。

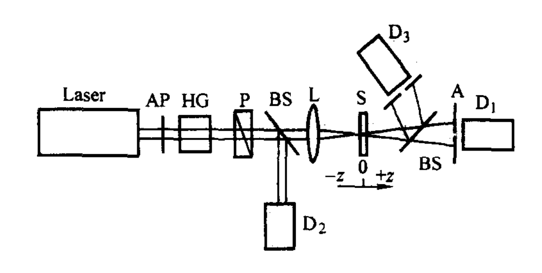


图 4.4-24　双色 Z 扫描试验光路
Laser—激光器；AP—衰减器；HG—倍频晶体；P—偏振器；BS—分束镜；L—凸透镜；S—样品；A—小孔屏；D_1，D_2，D_3—探测路

（4）消光比

消光比是衡量晶体光学质量的一个重要的指标，晶体的消光比越大，说明晶体的光学均匀性越好，晶体光学质量越高。通常是利用一台氦氖激光器就可测定晶体的消光比，测量装置如图 4.4-25 所示。测量时，将样品置于起偏镜和检偏镜之间，在激光照射之后，旋转检偏镜，同时用激光功率计测出输出光强的最大值与最小值，即可计算消光比（输出光强的最大值与最小值之比）。

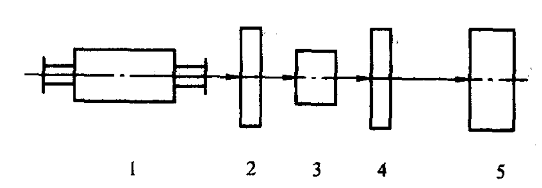


图 4.4-25　消光比试验装置
1—氦氖激光器；2—起偏器；3—样品；4—检偏器；5—激光功率计

（5）材料的结构缺陷观测

材料的结构缺陷一般是在生产过程产生的，如晶体的线缺陷、点缺陷和生长条纹，玻璃的气泡、结石等，这些缺陷能够吸收或散射由外来输入的光的能量，从而降低了材料的

激光的损伤阈值，限制了材料的应用范围，必须严格控制。材料的结构缺陷的观测是衡量材料应用价值与用途的指标。玻璃的气泡、结石的检定方法请参考上述相关部分，这里的材料结构缺陷只针对晶体的缺陷，其测量方法有位错观察、应力双折射相貌法和光散射层貌法。其中光散射层貌法是一种将超显微术与扫描术相结合的扫描显微技术，利用缺陷产生的光散射效应观察到波长量级的缺陷，其分辨率可达50 nm，优于一般的光学显微镜，常用于非线性光学材料的缺陷观测。观测时，样品放在显微镜下的载物台上，采用激光光源发出的直径小于50 μm的细小光束入射样品，利用光在样品中穿过时，位错产生的散射来观察位错线分布、位错环和各种形状的卷线位错，并且通过逐层扫描即可获得缺陷立体分布状况。测量样品无须加工成薄片，在观测任意厚度的样品时，通过拍照还可得到直观的图像光散射层貌法的实验装置如图4.4-26所示。

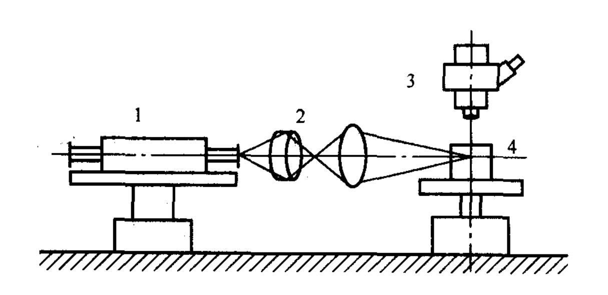


图 4.4-26 光散射层貌法的实验装置

1—激光器；2—聚光镜；3—显微镜；4—载物台

2.4 非线性光学性能的应用

非线性光学材料有气体、液体和固体，其中非线性光学晶体和非线性光学玻璃应用较为广泛，也研究的较多。这里简要介绍非线性光学晶体和玻璃的应用。

2.4.1 非线性光学晶体

非线性光学晶体按所产生的效应分为激光频率转换晶体、电光晶体和光折变晶体等。

（1）激光变频晶体的应用

非线性光学晶体在光电子技术中最重要的应用是激光变频。激光变频（也称激光频率转换）是在光波和光学介质之间不发生能量和动量交换的情况下，将有限的波长的激光转换成新波段的激光的过程。即光参量作用的过程。激光倍频、和频、差频、光参量振荡和光参量放大等均属于此过程。通常使用的固体激光器是利用材料固有能级间的粒子跃迁振荡来发出特定波长的光。而有实用价值的激光波长只局限于少数的几种，如铷离子激光器发出激光的几个特定波长在近红外区域，可调谐Ti:Al_2O_3激光器发出的波长的范围也只有700～1 100 nm之间。为了打破这种局限性，实现激光波长高效率的转换，最有效的方法有两种：一种是使用非线性光学晶体的谐波发生；另一种是使用非线性光学晶体光参量的方法。目前从激光变频晶体材料发展的情况上看，虽然有机晶体具有较大的非线性光学系数，但是相比之下，无机非线性光学晶体的机械性能、化学稳定性、透光范围、双折射率和加工性能等均优于有机晶体。因此，现在各种谐波器件中所使用的变频材料，几乎都是无机非线性光学材料。作为激光变频晶体，在紫外-可见光波段以三硼酸锂晶体（分子式为LiB_3O_5，简称LBO晶体）、偏硼酸钡（分子式：β-BaB_2O_4，简称BBO晶体）等为代表；在可见-近红外光波段以磷酸钛氧钾（分子式：$KTiOPO_4$，简称KTP晶体）、磷酸二氢钾（分子式：KH_2PO_4，简称KDP晶体）、磷酸二氘钾［分子式：$K(D_xH_{1-x})_2PO_4$，简称DKDP晶体］、参杂镁的铌酸锂晶体（简称Mg：LN晶体）和铌酸钾晶体（简称KN晶体）用量最多；在红外波段以$AgGaSe_2$和$ZnGaP_2$为代表。

（2）电光晶体

电光晶体和硫系玻璃在现代光学和激光技术中有很重要的应用。这些材料在受到光的照射的同时，也受到外加电场的作用，所引起的材料折射率的变化现象称为电光效应。具有电光效应的晶体品种很多，但综合性能优良，同时具有实用价值的较少。当前得到广泛应用的几种重要的电光晶体是DKDP晶体、KTP晶体、LN晶体和钛酸镧晶体（分子式：$La_2Ti_2O_7$，简称LT晶体）等。其中，DKDP晶体电光系数高，主要应用于制作电光调制器、Q开关、高速摄影快门、Pockel盒等电光器件，并且它是唯一被选为惯性约束核聚变（inertial comfine-ment fusion，ICF）的三倍频晶体材料；KTP晶体是一种综合性能优良的电光材料，广泛用于电光调制器、光开关、方向耦合器和光波导衬底等；LN晶体是一种具有电光、声光、激光变频、光折变等效应的多功能材料，在国际市场上用于制作Q开关、Pockel盒、相位调节器、光波导衬底、声表面波基片等材料；LT晶体具有很好的电光、压电、热电性能和机械性能，居里点温度高，主要用于电光器件和声光器件中。

（3）光折变晶体

晶体的折射率随光频电场作用而发生变化的效应，称为光折变效应。它可归结为三个过程：一是光频电场作用于光折变晶体时，光激发电荷并使之转移和分离；二是电荷在晶体内的转移和分离，引起了电荷分布的改变，建立起空间电荷场，强度为10^5 V/m；三是空间电荷场通过晶体的线性电光效应，使晶体的折射率发生变化。因此，光折变现象是一种非局域效应，可以在mW级的激光作用下表现出来。光折变材料可用于高密度数据处理、二波耦合、四波混频、全息存储、光学图像处理、光学相位共轭和光学干涉计量等许多方面。具有光折变效应的材料有：LN、$BaTiO_3$、$KNbO_3$、$(KgNa_{(1-y)})_a(Sr_xBa_{1-x})_bNb_2O_6$（缩写：KNSBN）、$Bi_{12}SiO_{20}$（简称BSO晶体）等晶体；Cr：GaAs、Fe:InP和V:CdTe半导体晶体，有机聚合物以及电光陶瓷材料。当前双掺铌酸锂晶体、掺铈钛酸钡（即Ce:$BaTiO_3$）晶体和KNSBN晶体最具实用价值。

（4）准相位匹配技术

准相位匹配技术拓宽了非线性光学的应用范围，可用来制作各种准相位匹配器件，大大提高了非线性光学晶体的能量转换效率，并且可以使那些在通常条件下无法实现相位匹配的晶体得以实现频率转换，同时增加了调谐方式，使宽波段激光的输出成为可能。准相位匹配是在介电体超晶格中实现，实验证明，铁电晶体材料是目前实现准相位匹配技术最理想的材料。

2.4.2 非线性光学玻璃

非线性光学玻璃可分为二阶非线性光学玻璃和三阶非线性光学玻璃。

（1）二阶非线性光学玻璃

从理论角度出发，玻璃在宏观上各向同性不具有二阶非线性光学效应，但自从1986年Osterberg和Margulis在强激光诱导的掺Ge和P的石英单模光纤中首次发现二次谐波的产生后，国内外学者开始对玻璃的二阶非线性光学效应进行大量深入的研究。目前能产生二阶非线性光学效应的玻璃体系主要集中于氧化物玻璃，如石英玻璃、碱硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、锗硅酸盐玻璃、碲酸盐玻璃等。这些玻璃在一系列外界条件如电极化、热极化、激光诱导极化、电子束辐射极化等作用下，玻璃的结构产生变化，在微小区域内发生相



当强的定向极化，破坏玻璃的反演对称性，使玻璃具有倍频效应。现在，二阶非线性光学玻璃正处于研究阶段，有望在两个方面得到广泛应用：一是进行光波频率转换，通过二次谐波效应、光振流效应、光混频效应等制备倍频器、杂化双稳器、紫外激光器；二是通过光学参量振荡、Pockels 效应制备红外激光器、电光调节器等。

（2）三阶非线性光学玻璃

由于三阶非线性光学玻璃其折射率随入射激光强度、频率和相位等的变化而产生变化，因此可用于制备超高速光开关、光学存贮器、光学运算元件、倍频器、分子非线性电极化率的测定等。产生三阶非线性光学效应的玻璃主要有：均质玻璃（如石英玻璃、其它硅酸盐玻璃、锗酸盐玻璃、镓酸盐玻璃等）、半导体超微粒子分散玻璃、金属微粒子分散玻璃、硫系玻璃和新型硫卤玻璃等。

几种非线性光学材料的光学性质如表 4.4-12 和表 4.4-13 所示。

表 4.4-12　几种非线性光学晶体的光学性质

名称 化学式	光性	透光波段 /μm	非线性光学系数 /pm·V^{-1}	折射率			基频波长 /μm	向相位匹配角	
				n_o 或 n_x	n_e 或 n_y	n_z		θ_{I}	θ_{II}
磷酸二氢钾 KH_2PO_4	负 单轴晶	0.20~1.0	$d_{36}=0.39\pm0.01$	1.505 1.493 8	1.465 3 1.459 9		0.694 1.064	50.4° 40.3°	
磷酸二氘钾 $K(D_xH_{1-x})_2PO_4$	负 单轴晶	0.20~2.0	$d_{36}=0.402\pm0.01$	1.502 0 1.492 8	1.463 5 1.455 5		0.694 1.064	37°	
磷酸二氢铵 $NH_4H_2PO_4$	负 单轴晶	0.184~1.5	$d_{36}=0.487\pm0.028$ $d_{36}=0.76$	1.519 3 1.506 5	1.475 4 1.468 1		0.694 1.064	51.9° 41.7°	
偏硼酸钡 β-BaB_2O_4	负 单轴晶	0.189~3.5	$d_{11}=2.591$	1.675 0 1.655 1	1.555 5 1.542 6		0.532 1.064		
磷酸钛氧钾 $KTiOPO_4$	正 双轴晶	0.35~4.5	$d_{31}=\pm6.5$ $d_{32}=\pm5.0$ $d_{33}=\pm13.7$ $d_{24}=\pm7.6$	1.778 0 1.737 7	1.788 6 1.745 3	1.888 7 1.829 7	0.530 1.064	90°	
三硼酸锂 LiB_3O_5	负 双轴晶	0.16~2.6	$d_{31}=d_{15}=\pm1.09$ $d_{32}=d_{24}=\pm1.17$ $d_{33}=\pm6.5$	1.578 5 1.565 6	1.606 5 1.590 5	1.621 2 1.605 5	0.532 1.064		
碘酸锂 α-$LiIO_3$	负 单轴晶	0.35~5.5	$d_{31}=-7.11$ $d_{33}=-7.02$	1.875 4 1.857 1	1.730 4 1.716 5		0.694 1.064	29.8°	
铌酸锂 $LiNbO_3$	负 单轴晶	0.37~5.20	$d_{22}=3.07$ $d_{31}=d_{15}=5.95$ $d_{33}=34.4$	2.286 2.232	2.203 2.156		0.632 1.064		
铌酸钾 $KNbO_3$	负 双轴晶	0.4~4.5	$d_{31}=d_{15}=-11.9$ $d_{32}=d_{24}=13.7$ $d_{33}=-20.6$	2.203 0 2.118 9	2.322 9 2.219 9	2.381 9 2.251 2	0.532 1.064	90°	
硒	正 单轴晶	0.7~21	$d_{11}=97\pm25$	2.46	3.48		10.6		
碲	正 单轴晶	3.8~32	$d_{11}=1\,650\pm30$	4.797 9	6.248 3		10.6		
砷化镓 GaAs			$d_{14}=250.1\pm44.6$ $d_{14}=131.8\pm44.6$	3.319			1.06 10.6		
硫镓银 $AgGaS_2$	负 单轴晶	0.47~13	$d_{36}=13.4\pm2.5$	2.346 6	2.292 4		10.6	67.5°	
硒镓银 $AgGaSe_2$	负 单轴晶	0.71~18	$d_{36}=33.0\pm3.0$	2.591 5	2.558 3		10.6	35°	52°
硫砷银 Ag_3AsS_3	负 单轴晶	0.6~13	$d_{15}=11.3\pm2.5$ $d_{22}=18.0\pm2.5$	2.696 0	2.503 3		10.6	22°33′	
砷锗镉 $CdGeAs_2$	正 单轴晶	2.4~18	$d_{36}=235\pm38$	3.504 6	3.591 1		10.6	35°	52°

续表 4.4-12

名称 化学式	光性	透光波段 /μm	非线性光学系数 /pm·V^{-1}	折射率			基频波长 /μm	向相位匹配角	
				n_o 或 n_x	n_e 或 n_y	n_z		θ_I	θ_{II}
L-精氨酸磷酸盐 （LAP）	负 双轴晶	0.24～1.9	$d_{21}=0.931$ $d_{22}=0.413$ $d_{23}=0.448$ $d_{36}=-0.653$	1.496	1.558 4	1.565 5	1.06	53°	32°
尿素 CO（NH_2）$_2$	正 单轴晶	0.2～1.8	$d_{36}=1.3$ $d_{14}=0.91$	1.481 1	1.583 0		1.06	90°	90°

表 4.4-13　各种玻璃的三阶非线性极化率

玻璃组成	三阶非线性极化率/×10^{-13}esu	玻璃组成	三阶非线性极化率/×10^{-13}esu
SiO_2	0.28	TeO_2	14.0
硅酸盐玻璃	0.44～0.75	MO_x·Li_2O·ZnO·Bi_2O_3 （M 表示 Nb，Mo，W 或 Ba）	16.0～22.0
$NbO_{2.5}$-TiO_2-Na_2O-SiO_2	0.07～0.58	PbO-Li_2O-ZnO-Bi_2O_3	19.0～21.0
GeO_2	1.0	As-S-Se	140.0
20Na_2O·80 GeO_2	1.3	Ge-As-S-Se	40.0
67PbO·33 $GaO_{1.5}$	7.7	Ge-As-S	46.0
10TiO_2·60PbO·30$GaO_{1.5}$	8.5	Ge-S	20.0
20LiO_2·5TiO_2·75TeO_2	43.0	As_2S_3	42.0
10LiO_2·10TiO_2·80TeO_2	8.0	掺 CdS_xSe_{1-x} 半导体超微粒子玻璃	1.3×10^5
10PbO·10TiO_2·80TeO_2	28.0	掺 CuCl 半导体超微粒子玻璃	2.0×10^7
25PbO·10TiO_2·65TeO_2	37.0	掺 CuBr 半导体超微粒子玻璃	1.0×10^6
20PbO·5TiO_2·75TeO_2	36.0	掺 Ag 金属微粒子玻璃	2.0～3.0×10^4
10Nb_2O·10TiO_2·80TeO_2	12.0	掺 Cu 金属微粒子玻璃	2.0～4.0×10^7
15Nb_2O_8·10TiO_2·75TeO_2	9.6	掺 Sn 金属微粒子石英玻璃	3.0×10^7

编写：杜育红（福州大学）



第 5 章　材料的压电性能与铁电性能

1　压电性能

1.1　压电效应的基本原理

电介质的介电极化已在第二章第三节中作了讨论，此外，某些介电晶体（无对称中心的异极晶体），当其受张应力、压应力或切应力作用时，除了产生相应的应变外，还在晶体中诱发出介电极化或电场，导致晶体两端表面出现符号相反的束缚电荷，其电荷密度与外力成正比。这种没有电场作用，由机械应力的作用而使电介质晶体产生极化并形成晶体表面电荷的现象称为压电效应。晶体的压电效应可以用图 4.5-1 的示意图来加以解释。图 4.5-1（a）表示出压电晶体中的质点在某方向上的投影。此时，晶体不受外力作用，正、负电荷的重心重合，整个晶体的总电矩等于零（这是简化了的假定，实际上是会有电偶极矩的），因而晶体表面不荷电。但是，当沿某一方向对晶体施加机械力时，晶体就会由于发生形变而导致了正、负电荷重心不重合，也就是电矩发生了变化，从而引起了晶体表面的荷电现象。图 4.5-1 (b)为晶体受压缩时荷电的情况，图 4.5-1（c）则是拉伸时的荷电情况。

在这两种情况下，晶体表面带电的符号相反。这种没有电场作用，由机械应力的作用而使电介质晶体产生极化并形成晶体表面电荷的现象也称为正压电效应，其数学表示式为

$$D_m = d_{mj}T_j \tag{4.5-1a}$$

$$D_m = e_{mj}S_j \tag{4.5-1b}$$

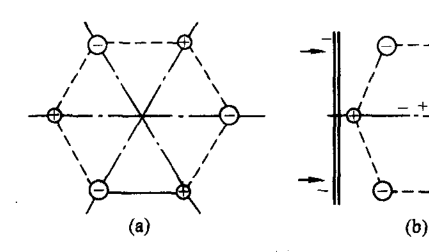


图 4.5-1　压电晶体产生压电效应的机理示意图

式中，D_m 为电位移；T_j 为应力；S_j 为应变；d_{mj} 为压电应变系数；e_{mj} 为压电应力系数。$m=1, 2, 3$；$j=1, 2, 3, 4, 5, 6$。足标“m”代表电学量的方向，足标“j”代表力学量的方向。1、2、3 分别对应直角坐标 x，y，z 三个方向。

用矩阵符号可写为

$$D = dT \tag{4.5-2a}$$

$$D = eS \tag{4.5-2b}$$

压电系数 d 和 e 是三阶张量，其矩阵表示式为三行六列矩阵。它反映晶体的弹性性能和介电性能的耦合关系。

与上述情况相反，将具有压电效应的电介质晶体置于电场中，电场的作用会引起晶体内部正负电荷重心的位移。这一极化位移又导致晶体发生形变，这个效应就称为逆压电效应。其数学表达式为

$$S_i = d_{ni}E_n \tag{4.5-3a}$$

$$T_j = e_{nj}E_n \tag{4.5-3b}$$

式中，$n=1, 2, 3$；$i, j=1, 2, 3, 4, 5, 6$。

用矩阵符号写为

$$S = d^t E \tag{4.5-4a}$$

$$T = e^t E \tag{4.5-4b}$$

式中，d^t，e^t 分别为 d、e 矩阵的转置矩阵。

无论是正压电效应，还是逆压电效应，两者统称为压电效应。压电效应是一种机电耦合效应，可将机械能转换为电能，或反之。具有此效应的材料称为压电材料。

1.2　压电振子与压电方程

1.2.1　压电振子及其特征频率

压电体总是制成各种形状的片子来利用，这些被覆激励电极的压电晶片称为压电振子，其示意图见图 4.5-2 所示。压电振子是最基本的压电元件，它本身是弹性体，具有固有振动频率 f_r。当施加于压电振子上的激励信号频率等于压电振子的固有振动频率 f_r 时，压电振子由于逆压电效应而产生机械谐振，这种机械谐振又借助于正压电效应而输出电信号。

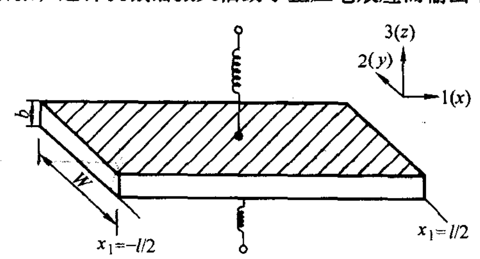


图 4.5-2　压电振子示意图（横向振动模式）

压电振子谐振时，它的弹性能最大，输出的振幅和电流达最大值，相应于振子的阻抗为最小值时的频率称为最小阻抗频率（或称为最大导纳频率），以 f_m 表示。当信号频率继续增大，振子的输出电流减小，阻抗最大时的频率称为最大阻抗频率（或称为最小导纳频率），以 f_n 表示。通常称阻抗最小的频率为谐振频率，阻抗最大的频率为反谐振频率。如继续提高输入信号的频率，还将规律地出现一系列次最大值和次最小值，其相应的频率组合为 f_{n1}，f_{m1}，f_{n2}，f_{m2}，……（如图 4.5-3 所示）。f_m 和 f_n 称为基音频率，f_{m1} 和 f_{n1}，f_{m2} 和 fC_{n2} 则分别称为一次泛音频率和二次泛音频率。

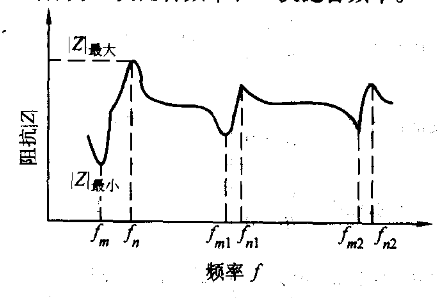


图 4.5-3　压电振子的阻抗频率变化

一般压电振子总有损耗，有损耗的压电振子在谐振附近的等效电路见图 4.5-4。

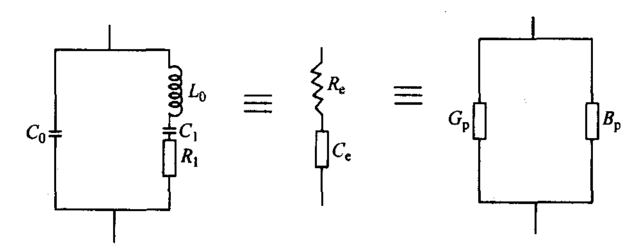


图 4.5-4 有损耗压电振子的等效电路
C_0 为振子静态电容，C_1 为振子动态电容

有损耗压电振子等效电路的导纳 Y 可表示为

$$Y = j\omega L_1 C_0 + \frac{1}{R_1 + j\omega L_1 + \frac{1}{j\omega C_1}} = G_p + jB_p \tag{4.5-5}$$

等效电路的阻抗可表示为

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{j}{\omega C_0} \cdot \frac{\Omega - j\delta}{1 - \Omega + j\delta} = R_e + jX_e \tag{4.5-6}$$

式中，$\Omega = \dfrac{f^2 - f_s^2}{f_p^2 - f_s^2}$ 称为归一化频率因子，$\delta = 2\pi f C_0 R_1$ 称为归一化阻尼因子。

压电振子的阻抗 $|z|$，等效电阻分量 R_e，电抗分量 X_e 和串臂电抗分量 X_1 与频率的关系见图 4.5-5。图 4.5-5 所示的六个特征频率（f_m，f_s，f_r 和 f_a，f_p，f_n）的定义见表 4.5-1。

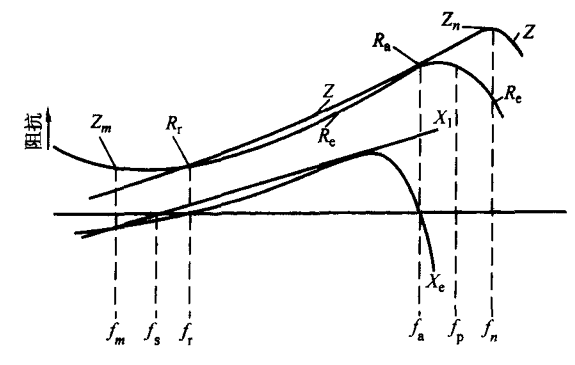


图 4.5-5 压电振子的阻抗 $|Z|$、电阻 R_e，电抗 X_e 和串臂电抗 X_1 与频率的关系

表 4.5-1 特征频率的定义

特征频率	意义	条件	频率的组成公式	求解的根
f_m	最大导纳（最小阻抗）频率	$\frac{d\|Z\|}{d\omega}=0$	$(\Omega^2+\delta^2)^2-2\delta^2(\Omega+\gamma)-2\Omega\gamma(1-\Omega)-\Omega^2=0$	较小的实根
f_s	串联谐振频率	$X_1=0$	$\Omega=0$	
f_r	谐振频率	$X_e=0$ $B_p=0$	$\Omega(1-\Omega)-\delta^2=0$	较小的根
f_a	反谐振频率	$X_e=0$ $B_p=0$	$\Omega(1-\Omega)-\delta^2=0$	较大的根
f_p	并联谐振频率	$X_e=\infty$ $R_1=0$	$\Omega=1$	
f_n	最小导纳（最大阻抗）频率	$\frac{d\|Z\|}{d\omega}=0$	$(\Omega^2+\delta^2)^2-2\delta^2(\Omega+\gamma)-2\Omega\gamma(1-\Omega)-\Omega^2=0$	较大的实根

1.2.2 压电方程

反映压电体力学量应力 T、应变 S 和电学量电场强度 E、电位移 D 四个参数之间关系的方程式称为压电方程。由于边界条件和自变量的差异，使压电方程具有不同的形式。压电振子可以在不同的电学边界条件和机械边界条件下应用或测试。机械边界条件有两种，一种是机械自由，另一种是机械夹持。电学边界条件也有两种，一种是电学短路，一种是电学开路。电学边界条件取决于压电振子的几何形状、电极的设置及电路情况。利用两种机械边界条件和两种电学边界条件进行组合，就可以得到四类不同的边界条件，见表 4.5-2。这四类边界条件都是压电振子实际上可能存在的边界条件。对应四类边界条件，压电振子存在四类压电方程。

表 4.5-2 压电振子的四类边界条件

类别	名称	边界条件
第一类边界条件	机械自由和电学短路	$T=0$，C；$S\neq0$，C； $E=0$，C；$D\neq0$，C
第二类边界条件	机械夹持和电学短路	$S=0$，C；$T\neq0$，C； $E=0$，C；$D\neq0$，C
第三类边界条件	机械自由和电学开路	$T=0$，C；$S\neq0$，C； $D=0$，C；$E\neq0$，C
第四类边界条件	机械夹持和电学开路	$S=0$，C；$T\neq0$，C； $D=0$，C；$E\neq0$，C

以应力 T_j 和电场强度 E_n 为自变量时，表示这种关系的为第一类压电方程组

$$S_i = s_{ij}^E T_j d_{ni} E_n \tag{4.5-7a}$$
$$D_m = d_{mj} T_j + \varepsilon_{mn}^T E_n \tag{4.5-7b}$$

式中，s^E 为恒定电场下的（短路）弹性顺度常数；ε^T 为恒应力下的介电常数；d 为压电应变常数。足标 i，$j=1$，2，3，4，5，6；m，$n=1$，2，3。

以电场强度 E_n 和应变 S_i 为自变量时，得第二类压电方程组

$$T_j = c_{ji}^E S_i - e_{nj} E_n \tag{4.5-8a}$$
$$D_m = e_{mi} S_i + \varepsilon_{mn}^S E_n \tag{4.5-8b}$$

式中，ε^S 是恒定应变时的介电常数；c^E 为恒定电场下（短路）的弹性劲度常数；e 为压电应力常数；足标 i，$j=1$，2，3，4，5，6；m，$n=1$，2，3。

以电位移 D_m 和应力 T_j 为自变量时，得第三类压电方程组

$$S_i = s_{ij}^D T_j + g_{mi} D_m \tag{4.5-9a}$$
$$E_n = -g_{nj} T_j + \beta_{nm}^T D_m \tag{4.5-9b}$$

式中，β^T 为恒定应力下的介电隔离率；s^D 为恒定电位移时（开路）的弹性顺度常数；g 为压电电压常数；足标 i，$j=1$，2，3，4，5，6；m，$n=1$，2，3。

当以电位移 D_m 和应变 S_i 为自变量时，就得到第四类压电方程组

$$T_j = c_{ji}^D S_i - h_{mj} D_m \tag{4.5-10a}$$
$$E_n = -h_{ni} S_i + \beta_{nm}^S D_m \tag{4.5-10b}$$



式中，β^S 为恒应变（受夹）的介电隔离率；c^D 为恒电位移时（开路）的弹性劲度常数；h 为压电刚度常数；足标 i，$j=1$，2，3，4，5，6；m，$n=1$，2，3。

上述四类压电方程组从不同角度反映了晶体压电效应的规律，这四类压电方程组中各常数的物理意义见表 4.5-3。

表 4.5-3　压电方程中各常数的物理意义

名称	符号	边界条件	物理意义表示式	SI 单位
短路柔顺常数	s_{ij}^E	$E=0$，C	$(\partial S_i/\partial T_j)_E$	m^2/N
开路柔顺常数	s_{ij}^D	$D=0$，C	$(\partial S_i/\partial T_j)_D$	m^2/N
短路刚度常数	c_{ji}^E	$E=0$，C	$(\partial T_j/\partial S_i)_E$	N/m^2
开路刚度常数	c_{ji}^D	$D=0$，C	$(\partial T_j/\partial S_i)_D$	N/m^2
自由介电常数	ε_{mn}^T	$T=0$，C	$(\partial D_m/\partial E_n)_T$	F/m
夹持介电常数	ε_{nm}^T	$S=0$，C	$(\partial D_m/\partial E_n)_S$	F/m
自由介电隔离率	β_{nm}^T	$T=0$，C	$(\partial E_n/\partial D_m)_T$	m/F
夹持介电隔离率	β_{nm}^S	$S=0$，C	$(\partial E_n/\partial D_m)_S$	m/F
压电应变常数	d_{ni}	$T=0$，C	$(\partial S_i/\partial E_n)_T$	m/V
	d_{mj}	$E=0$，C	$(\partial D_m/\partial T_j)_E$	
压电应力常数	e_{nj}	$S=0$，C	$-(\partial T_j/\partial E_n)_S$	N/V·m
	e_{mi}	$E=0$，C	$(\partial D_m/\partial S_i)_E$	
压电电压常数	g_{mi}	$T=0$，C	$(\partial S_i/\partial D_m)_T$	V·m/N
	g_{nj}	$D=0$，C	$-(\partial E_n/\partial T_j)_D$	
压电刚度常数	h_{mj}	$S=0$，C	$-(\partial T_j/\partial D_m)_S$	V/m
	h_{ni}	$D=0$，C	$-(\partial E_n/\partial S_i)_D$	

它们之间的关系为

$$\begin{cases} d_{mj}=e_{mi}s_{ij}^E=\varepsilon_{mn}^T g_{nj} \\ e_{mi}=d_{mj}c_{ji}^E=\varepsilon_{mn}^S h_{ni} \\ g_{nj}=h_{ni}s_{ij}^D=\beta_{nm}^T d_{mj} \\ h_{ni}=g_{nj}c_{ji}^D=\beta_{nm}^S e_{mi} \end{cases} \tag{4.5-11}$$

$$\begin{cases} s_{ij}^E-s_{ij}^D=d_{ni}g_{nj}=g_{mi}d_{mj}=d_{ni}\beta_{nm}^T d_{mj}=g_{mi}\varepsilon_{mn}^T g_{nj} \\ c_{ji}^D-c_{ji}^E=e_{nj}h_{ni}=h_{mj}e_{mi}=e_{nj}\beta_{nm}^S e_{mi}=h_{mj}\varepsilon_{mn}^S h_{ni} \\ \varepsilon_{mn}^T-\varepsilon_{mn}^S=d_{mj}e_{nj}=e_{mi}d_{ni}=d_{mj}c_{ji}^E d_{ni}=e_{mi}s_{ij}^E e_{nj} \\ \beta_{nm}^S-\beta_{nm}^T=g_{nj}h_{mj}=h_{ni}g_{mi}=g_{nj}c_{ji}g_{mi}=h_{ni}s_{ij}^D h_{mj} \end{cases} \tag{4.5-12}$$

$$\begin{cases} s_{ij}^{+}c_{kj}^{+}=\delta_{ik}=\begin{cases}1\ (i=k)\\0\ (i\neq k)\end{cases}\ (+\text{代表 } E \text{ 或 } D) \\ \varepsilon_{mn}^{*}\beta_{ln}^{*}=\delta_{ml}=\begin{cases}1\ (m=l)\\0\ (m\neq l)\end{cases}\ (*\text{代表 } S \text{ 或 } T) \end{cases} \tag{4.5-13}$$

各种压电系数关系可见图 4.5-6，各种压电方程特点列在表 4.5-4 中。对于非铁电压电晶体，使用第一类和第二类压电方程组比较方便，对于铁电型压电晶体，使用第三和第四类压电方程组比较方便。

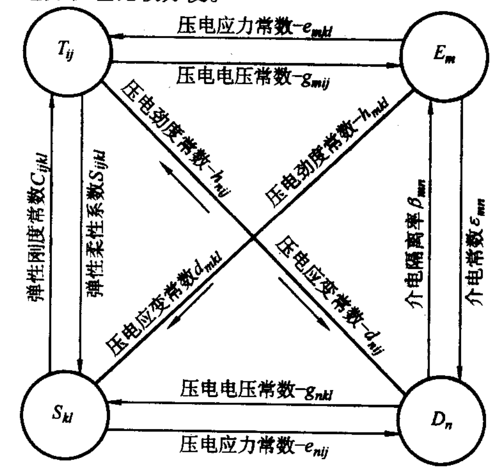


图 4.5-6　压电体的电学量、机械量和压电常数的相互关系

表 4.5-4　各种压电方程的特点

类别	边　界　条　件	自变量	因变量	主要压电常数
一 （d 型）	机械自由，$T=0$，可以自由形变 电学短路（$R_{ext}\ll R_{int}$）$E=0$	应力 T_j 电场 E_n	应变 S_i 电位移 D_m	d
二 （e 型）	机械夹紧（$S=0$） 电学短路（$R_{ext}\ll R_{int}$）$E=0$	应变 S_i 电场 E_n	应力 T_j 电位移 D_m	e
三 （g 型）	机械自由 $T=0$ 电学开路（$R_{ext}\gg R_{int}$）	应力 T_j 电场 D_m	应变 S_i 电位移 E_n	g
四 （h 型）	机械夹紧（$S=0$） 电学开路（$R_{ext}\gg R_{int}$）	应变 S_i 电位移 D_m	应力 T_j 电场 E_n	h

1.3　压电性能的主要参数

表征压电材料压电性能的参数主要有介电常数、弹性常数、压电系数、介质损耗、机械品质因数、机电耦合系数等，下面分述之。

1.3.1 介电常数

介电常数反映了材料的介电性质（或极化性质），即

$$D = \varepsilon E \tag{4.5-14}$$

ε_{ij}（i，$j=1$，2，3）是一个二阶对称张量，共有9个分量，单位为F/m。实际上由于对称关系，介电常数的9个分量中最多只有6个是独立的，其中 $\varepsilon_{12}=\varepsilon_{21}$，$\varepsilon_{13}=\varepsilon_{31}$，$\varepsilon_{23}=\varepsilon_{32}$。

不同机械条件时，测得的介电常数不同。在机械自由条件下，称为恒应力介电常数或自由介电常数，以 ε_{ij}^T 表示。在机械受夹条件下则称为受夹恒应变介电常数或夹持介电常数，以 ε_{ij}^S 表示。

对于压电陶瓷，若其极化方向为 Z 轴，则有 $\varepsilon_{11}=\varepsilon_{22}\neq\varepsilon_{33}$，因此，经过极化后的压电陶瓷一般有二个介电常数 ε_{11} 和 ε_{33}。在考虑压电陶瓷的机械条件下，沿方向 Z 极化的压电陶瓷有四个介电常数 ε_{11}^T，ε_{11}^S，ε_{33}^T，ε_{33}^S。

1.3.2 介质损耗

在交变电场下，压电体表面所积累的电荷有两种分量，一种为有功部分（或同相）I_C，另一种为无功部分（异相）I_R。前者由电导过程引起，后者由介质弛豫过程引起。介质损耗即为上述的异相分量与同相分量的比值，表征介电体在电场作用下，由发热而导致的能量损耗，通常用 $\tan\delta$ 表示

$$\tan\delta=\frac{I_R}{I_C}=1/\omega CR \tag{4.5-15}$$

式中，ω 为交变电场的角频率，C 为介质电容，R 为损耗电阻，$\tan\delta$ 与压电体中能量损耗成正比，因此，也往往就把 $\tan\delta$ 叫做损耗因子，或称之为介质损耗。

压电体存在介质损耗的一个原因是电导过程。此过程在高温和强电场的情况下尤为显著。介质损耗的另一个原因是极化弛豫过程，即偶极矩转向时引起的，当然也包括了电畴壁运动所消耗的能量。

$\tan\delta$ 的倒数 Q_e（$=1/\tan\delta$）称为电学品质因数，与 $\tan\delta$ 一样，也是没有量纲的物理量。

1.3.3 弹性系数

压电体是一个弹性体，它服从虎克定律，在弹性限度范围内，应力与应变成正比。当数值为 T 的应力加于压电体上所产生的应变 S 为

$$S=sT \tag{4.5-16a}$$

$$T=cS \tag{4.5-16b}$$

式中，s 为弹性柔顺系数（m^2/N），c 为弹性刚度系数（Pa）。

应力 T 和应变 S 都是二阶对称张量，对于三维材料都有6个独立分量。因此，s 和 c 各有36个分量，其中独立的最多可达21个。对于极化后的压电陶瓷，由于对称关系使独立的弹性柔顺系数 s 和弹性刚度系数 c 各共有5个，即

$$s_{11}\quad s_{12}\quad s_{13}\quad s_{33}\quad s_{44}$$
$$c_{11}\quad c_{12}\quad c_{13}\quad c_{33}\quad c_{44}$$

压电陶瓷在不同的电学条件下，就有不同的弹性柔顺系数和弹性刚度系数。在外电路的电阻很小时，即相当于短路（$E=0$）条件下测得的，称为短路弹性柔顺系数，用 s^E 表示；在外电路的电阻很大的情况下，即相当于开路（$D=0$）条件下测得的，称为开路弹性柔顺系数，表示为 s^D，因此压电陶瓷共有10个弹性柔顺系数，即

$$s_{11}^E\quad s_{12}^E\quad s_{13}^E\quad s_{33}^E\quad s_{44}^E$$
$$s_{11}^D\quad s_{12}^D\quad s_{13}^D\quad s_{33}^D\quad s_{44}^D$$

同样，弹性刚度系数也有10个，它们是

$$c_{11}^E\quad c_{12}^E\quad c_{13}^E\quad c_{33}^E\quad c_{44}^E$$
$$c_{11}^D\quad c_{12}^D\quad c_{13}^D\quad c_{33}^D\quad c_{44}^D$$

1.3.4 压电常数

压电系数是压电体把机械能转变为电能或把电能转变为机械能的转换系数。它反映压电材料弹性（机械）性能与介电性能之间的耦合关系。压电系数不仅与 T、S 有关，而且还与 E、D 有关。压电系数越大，表明材料弹性性能与介电性能之间的耦合越强。压电系数是联系二阶张量 T、S 和矢量 E、D 的三阶张量。由四类压电方程知道，有下列压电系数

$$d_{ni}(d_{mj}),\ g_{nj}(g_{mi}),\ e_{nj}(e_{mi}),\ h_{mj}(h_{ni})$$

其中 m，$n=1$，2，3；i，$j=1$，2，3，4，5，6。

1.3.5 机械品质因数 Q_m

机械品质因数 Q_m 表征压电体谐振时因克服内摩擦而消耗的能量。它定义为谐振时压电振子内贮存的电能 E_e 与谐振时每个周期内振子消耗的机械能 E_m 之比，即

$$Q_m=2\pi(E_e/E_m) \tag{4.5-17}$$

对于有损耗的压电谐振子，可推导出

$$\begin{aligned}Q_m&=2\pi f_s L_1/R_1=1/2\pi f_s C_1 R_1\\&=f_p^2/2\pi f_s\cdot|Z_m|\cdot(C_0+C_1)(f_p^2-f_s^2)\end{aligned} \tag{4.5-18}$$

在实际应用中，因为 $\Delta f=f_a-f_r$ 很小，可以近似得到下式

$$Q_m=1/4\pi(C_0+C_1)\cdot R_1\cdot\Delta f \tag{4.5-19}$$

式中，C_0 为振子的静电容，C_1 为振子谐振等效电容（动态电容），R_1 为振子谐振时的等效电阻（动态电阻），L_1 为动态电感，f_r 为振子的谐振频率，f_a 为振子的反谐振频率，f_s 为串联谐振频率，f_p 为并联谐振频率，$|Z_m|$ 为最小谐振阻抗，Δf 是振子的谐振频率 f_r 与反谐振频率 f_a 之差。一般可通过传输线路法测出 Δf 和 R_1 等，然后计算出 Q_m。

1.3.6 机电耦合系数 K

机电耦合系数 K 是表征压电体的机械能与电能相互转换能力的参数，是衡量材料压电性强弱的重要参数之一，应用非常广泛。它定义为与压电效应相联系的弹（机械）—电相互作用能密度 U_{ME}（亦称压电能密度）与机械（弹性）能密度 U_{MM} 和介电能密度 U_{EE} 乘积的几何平均值之比。

$$K=\frac{U_{ME}}{\sqrt{U_{MM}}\sqrt{U_{EE}}} \tag{4.5-20}$$

显然，K 是一个无量纲的物理量。U_{ME}，U_{MM} 和 U_{EE} 三个能量密度可通过压电体的内能求得。在一般情况下，内能 U 为

$$U=\frac{1}{2}T_iS_i+\frac{1}{2}D_mE_m \tag{4.5-21}$$

将第一类压电方程式（4.5-7）代入上式，可得

$$\begin{aligned}U&=\frac{1}{2}s_{ij}^ET_iT_j+\frac{1}{2}d_{ni}E_nT_i+\frac{1}{2}d_{mj}T_jE_m+\frac{1}{2}\varepsilon_{mn}^TE_mE_n\\&=U_{MM}+U_{ME}+U_{ME}+U_{EE}\end{aligned} \tag{4.5-22}$$

即

$$U_{MM}=\frac{1}{2}s_{ij}^ET_iT_j \tag{4.5-23a}$$

$$U_{EE}=\frac{1}{2}\varepsilon_{mn}^TE_mE_n \tag{4.5-23b}$$

$$U_{ME}=\frac{1}{2}d_{ni}^TE_nT_i \tag{4.5-23c}$$

将式（4.5-23）代入式（4.5-20），并令 $i=j$；$m=n$，可得

$$K^2=\frac{d_{ni}^2}{s_{ii}^E\varepsilon_{nn}^T} \tag{4.5-24}$$

由于 d_{ni} 是反映 n 方向电场与 i 方向应变的压电常数，因此机电耦合系数 K 也应当是反映 n 方向的电场能与 i 方向的机械能相互耦合关系的，所以式（4.5-24）的机电耦合系数 K 应当和 d_{ni} 有相同的下标，即式（4.5-24）可改写成

$$K_{ni}^2=\frac{d_{ni}^2}{s_{ii}^E\varepsilon_{nn}^T} \tag{4.5-25}$$

对于不同振动模式的压电振子，其激励电场的方向和应变方



向一般说来是不同的，即下标 n 和 i 的数值可能不同。也就是说，不同模式压电振子的机电耦合系数一般要用不同下标的 K_{ni} 表示。

由于压电器件的机械（弹性）能与它的形状、振动模式有关，所以相应的机电耦合系数取决于压电振子的形状和振动模式，表 4.5-5 是各种形状的谐振器及其机电耦合系数。

需要指出，从工程技术意义上，机电耦合系数定义为

$$K^2=\frac{\text{电能转变的机械能}}{\text{输入的电能}}\quad\text{（逆压电效应）}\qquad(4.5\text{-}26a)$$

$$K^2=\frac{\text{机械能转变的电能}}{\text{输入的机械能}}\quad\text{（正压电效应）}\qquad(4.5\text{-}26b)$$

无论从哪种定义来看，机电耦合系数都不是压电材料的机械能与电能之间的能量转换率，而是表征材料的机械能与电能之间的耦合效应，它客观地反映了这种耦合效应的强弱。此外，两种能量的耦合总是不完全的，因此，压电材料的机电耦合系数总小于 1。

表 4.5-5　各种形状的谐振器及其机电耦合系数

耦合系数		弹性条件	振子形状	定义
a	k_{31}	$X_1\neq0,\ X_2=X_3=0$ $x_1\neq0,\ x_2\neq0,\ x_3\neq0$		$\frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}^{E}\varepsilon_{33}^{X}}}$
b	k_{33}	$X_1=X_2=0,\ X_3\neq0$ $x_1=x_2\neq0,\ x_3=0$		$\frac{d_{33}}{\sqrt{\varepsilon_{33}^{X}s_{33}^{E}}}$
c	k_p	$X_1=X_2\neq0,\ X_3=0$ $x_1=x_2\neq0,\ x_3\neq0$		$k_{31}\sqrt{\frac{2}{1-\sigma}}$
d	k_t	$X_1=X_2\neq0,\ X_3\neq0$ $x_1,\ x_2=0,\ x_3\neq0$		$k_{33}\sqrt{\frac{\varepsilon_{33}^{x}}{c_{33}^{D}}}$
e	k'_p	$X_1=X_2\neq0,\ X_3\neq0$ $x_1=x_2\neq0,\ x_3=0$		$\frac{k_p-Ak_{33}}{\sqrt{1-A^2}\sqrt{1-k_{33}^2}}$
f	k'_{31}	$X_1\neq0,\ X_2\neq0,\ X_3=0$ $x_1\neq0,\ x_2=0,\ x_3\neq0$		$\frac{k_{31}}{\sqrt{1-k_{31}^2}}\sqrt{\frac{1+\sigma}{1-\sigma}}$
g	k''_{31}	$X_1\neq0,\ X_2=0,\ X_3\neq0$ $x_1=0,\ x_2\neq0,\ x_3=0$		$\frac{k_{31}-Bk_{33}}{\sqrt{1-k_{33}^2}}$
h	k'''_{33}	$X_1\neq0,\ X_2\neq0,\ X_3\neq0$ $x_1\neq0,\ x_2=0,\ x_3=0$		$\frac{\sqrt{\frac{(k_p-Ak_{33})^2}{1-A^2}-(k_{31}-Bk_{33})^2}}{1-k_{31}^2-(k_{31}-Bk_{33})^2}$
i	k'_{33}	$X_1\neq0,\ X_2=0,\ X_3\neq0$ $x_1\neq0,\ x_2\neq0,\ x_3\neq0$		$\frac{k_{33}-Bk_{31}}{\sqrt{(1-B^2)(1-k_{31}^2)}}$
j	$k_{24}=k_{15}$	$X_1=X_2=X_3=0,\ X_4\neq0$ $x_1=x_2=x_3=0,\ x_4\neq0$		$\frac{d_{15}}{\sqrt{\varepsilon_{11}^{X}S_{44}^{E}}}$

1.4　压电材料的分类及应用

1.4.1　压电材料的分类

压电材料的种类甚多，概括起来，可按如下进行分类：

- 压电材料
  - 单晶体
    - 仅具压电性单晶
    - 压电热释电单晶
      - 铁电晶体
      - 反铁电晶体
      - 非铁电热释电晶体
    - 压电半导体单晶
  - 多晶体
    - 铁电陶瓷 —极化→ 压电热释电陶瓷
    - 反铁电陶瓷 —高电场→ 铁电陶瓷
    - 铁电半导体陶瓷
  - 薄膜
    - 压电薄膜（压电半导体薄膜）
    - 铁电薄膜
  - 复合物
    - 晶态聚合物＋铁电陶瓷
    - 非晶态聚合物＋铁电陶瓷
  - 聚合物
    - 晶态压电聚合物
    - 非晶态压电聚合物

压电单晶体除天然石英之外，还有人工研制的许多种类，如磷酸二氢氨（ADP），磷酸二氢钾（KDP）等，但由于它们的性能存在某种缺陷，随着人造石英的大量生产和压电陶瓷性能的提高，这些晶体大多已基本不用。

压电薄膜如氧化锌和氮化铝等是当今微波器件的关键材料。

但应用最重要和用量最大的压电材料仍然是石英和各类多晶压电陶瓷。与其它压电体相比，压电陶瓷具有一系列优点，如易于制造，可成批量生产，成本低，不受尺寸和形状的限制，可在任一方向极化，可通过调节组分改变材料的性能，而且耐热、耐湿和化学稳定性好等。

最早发现有压电性的陶瓷是 $BaTiO_3$，当今还广泛应用的 Pb（Zr，Ti）O_3（PZT）二元系压电陶瓷具有 $BaTiO_3$ 压电陶瓷不可媲美的压电性。在二元系 PZT 组成中加入 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3 后制成三元系透明压电陶瓷 PCM（PCM 是松下电器公司的商品名称），其性能与 PZT 相当。在 PZT 中加入 Pb（$Mn_{1/3}Sb_{2/3}$）O_3（缩写 PMS）后制成 PMS 压电陶瓷，PMS 压电陶瓷改变了 PZT 陶瓷 Q_m 高但 K_p 低的规律。用 La 置换一部分 Pb 的 $Pb_{1-x}La_x(Zr_yTi_{1-y})_{1-(x/4)}O_3$ 组成的陶瓷是 PLZT 陶瓷，是一种很有价值的新型电子材料，其薄片具有电控可变双折射、电控可变光散射等特性，可用作光阀、光电调制器和光记忆元件。PZT、PCM、PMS 等压电陶瓷均含有大量的 Pb，制造过程会污染环境，国内外积极开展 $K_{1-x}Na_xNbO_3$，$SrBi_4Ti_4O_{16}$ 等无 Pb 压电陶瓷的研究。

近 20 年来，压电陶瓷的应用领域不断扩大，不同的压电器件对压电陶瓷的性能提出了特定的要求。为了达到设计各类压电器件对压电性能的不同要求，材料研究人员在单元系、二元系、三元系、四元系压电陶瓷的基础上广泛地研究了组成和添加剂，有的研究单位几乎把化学元素周期表中所有可以组合的元素都进行了组合试验。当前，各种压电陶瓷已能满足设计压电器件的一般要求，但随着应用领域的扩展，越来越要求更高性能的压电陶瓷。20 世纪末期，适用于高频范围的钛酸铅系和铌酸盐系等压电陶瓷引起材料研究者的高度重视，它们可广泛用于无损检测、医疗诊断、水听器和各种形式的传感器。

1.4.2 典型压电材料的性能

表 4.5-6 列出了大部分实用压电陶瓷的性能，表 4.5-7 是压电陶瓷的主要特点和应用，表 4.5-8 是高性能三元系压电陶瓷的性能对比。

表 4.5-6 典型压电陶瓷的性能

性能	锆钛酸铅（PZT）					铌酸盐		钛酸钡
	4	5A	6B	7A	8	Pb（NbO_3）$_2$	NaK（NbO_3）$_2$	
耦合系数								
k_{33}	0.70	0.705	0.375	0.66	0.64	0.38	0.605	0.50
k_t	0.51	0.486	0.30	0.50	0.48	0.37	0.46	0.38
k_p	−0.58	−0.60	−0.25	−0.51	−0.51	−0.07	−0.46	−0.36
弹性柔性系数（$10^{-12}\ m^2 \cdot N^{-1}$）								
S_{33}^D	7.9	9.46	8.05	7.85	8.0	21.8	6.4	7.1
S_{33}^E	15.5	18.8	9.35	13.9	13.5	25.4	10.1	9.5
S_{11}^E	12.3	16.4	9.0	10.7	11.5	—	8.2	9.1
介电常数								
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1 300	1 700	460	425	1 000	225	495	1 700
$\varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$	635	830	385	235	580	190	306	1 260
压电常数/10^{-12} CN^{-1}								
d_{33}	289	374	71	150	225	85	127	190
d_{31}	−123	−171	−27	−60	−97	−9	−51	−78
品质因数								
Q_E	250	50	110	60	250	110	70	100
Q_M	500	75	1 300	600	1 000	100	240	300
极限数据居里点/℃	328	365	350	350	300	570	420	115
抗张强度/10^7 Nm^{-2}	4	2.7	2.4	2.4	4.7	—	—	2
稳定性数据 Δs/10 年/%	1.5	0.2	<0.1	−0.08	1.0	—	—	1.1
$\Delta\varepsilon_{33}^T$/10 年	−5.8	−1	−0.6	2.0	−5.0	—	—	−4.1



表 4.5-7　压电陶瓷的主要特性和应用

材料	特　　性	应　　用
锆钛酸铅（PZT）		
PZT-4	高耦合、高介电常数、好的高信号性能	声纳和宏观声学
PZT-5A	高耦合、高介电常数、高柔顺性	NDT 和诊断的换能器，水听器
PZT-6B	机械 Q 值高，稳定性好	电波滤波器
PZT-7A	介电常数低	超声延迟线
PZT-8	很好的高信号性能	功率超声换能器
铌酸盐		
$Pb(NbO_3)_2$	低介电常数，低机械 Q 值	超声 NDT 和诊断
$NaK(NbO_3)_2$	低柔顺系数（高波速）	延迟线
钛酸钡	低居里点	超声换能器

表 4.5-8　PMS 跟国外 PZT 和 PCM 的性能对比

型号 / 典型配方号 / 性能参数	PZT 二元素							PCM 三元素							PMS 三元素						
	−4	−5H	−6A	−6B	−7A	−8	−2	−5A	−52	−32	−18	−4B	−71	−75	−39	−41	−52	−57	−69	−8	−100
$k_p/\%$	58	65	42	25	51	51	47	65	61	55	39	70	60	23	70	45	31	60	66	67	25
$k_{31}/\%$	33	39	25	15	30	30	28	38	35	34	22	43	35	14	40	26	18	34	—	41	—
$k_{33}/\%$	70	75	54	38	66	64	63	71	71	69	43	72	67	—	—	58	40	66	—	74	—
$k_{15}/\%$	71	68	—	38	67	55	70	—	—	70	44	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$k_t/\%$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	41	27	44	—	41	—
$d_{31}/\times10^{-12}$m/V	−122	−274	−80	−27	−60	−97	−60	−186	−186	−104	−79	−247	−126	−23.5	−180	−105	−37	−136	—	−171	—
$g_{31}/\times10^{-3}$V·m/N	−10.6	−9.1	−8.6	−6.6	−16	−11	−15.1	−12.3	−10.3	−12.6	−6.5	−11.8	−11.6	−6.8	−11.5	−8.93	−7.6	−9.8	—	−11.4	—
$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	1 300	3 400	1 050	460	425	1 000	450	1 710	2 050	930	1 350	2 380	1 200	390	1 530	1 327	553	1 527	1 800	1 700	530
$\tan\delta/\%$	0.40	2.00	2.00	0.90	1.67	0.40	0.50	1.50	1.52	0.35	0.77	1.4	0.40	0.25	0.40	0.35	0.35	0.35	0.35	0.35	0.40
Q_M	500	65	350	1 300	600	1 000	680	60	75	2 050	1 535	63	2 280	4 520	600	1 500	2 050	1 847	1 420	1 800	>7 000
居里温度/℃	325	193	335	~350	350	300	370	326	262	220	180	264	311	359	320	300	300	290	296	296	240
N_p/kHz·mm	2 000	2 000	2 140	2 225	2 100	2 070	2 090	1 960	2 005	2 270	2 480	1 890	2 210	2 690	2 147	2 251	2 686	2 276	2 250	2 250	2 675
ρ/g·cm^{-3}	7.6	7.5	7.45	7.55	7.6	7.6	7.6	7.7	7.7	7.7	7.7	7.8	7.7	7.7	7.5	7.74	7.75	7.5	7.5	7.5	7.5
$\frac{\Delta f}{f}$(%) +25～−55℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<±0.30	+0.08	−0.077	−0.15	−0.021	−0.19	—
$\frac{\Delta f}{f}$(%) +25～−55℃	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<±0.30	+0.05	−0.164	−0.20	−0.210	+0.20	+0.03

1.4.3　压电材料的应用

压电材料的应用十分广泛，已遍及从日常生活到电子学各个领域。在日常生活应用中有煤气炉、汽车发动机等点火所用的压电点火器、电子手表所用的压电谐振器、声控门、报警器和儿童玩具所用的压电蜂鸣器、侦察所用的能验证个人笔迹和声音特征的压电力敏传感器等。在电子学各领域应用更为广泛，表 4.5-9 列出了在电子学中应用的部分压电器件。由此可见，压电产品已是电子学各领域中的关键元器件或部件。除此以外，压电材料的另一重要应用领域是由它们构成的高灵敏度、高可靠性的传感器。表 4.5-10 列出了压电力敏、声敏、热敏、光敏、湿敏和气敏等传感器，这些压电传感器属优质高档传感器，它们的性能和价格是其它传感器所不能媲美的。

利用热释电材料制作的热释电探测器具有广泛的应用，如制作红外成像传感器、来客报知器、火灾报警器等。在工业上，可用于非接触测量旋转体和高温体的温度，以及进行非破坏性检测，还可装备在卫星上监测环境污染和进行资源调查。

表 4.5-9　压电产品在电子学中的应用

电子学领域	压　电　产　品	作　　用
信号处理	滤波器　鉴频器　放大器　衰减器　延迟线　混频器　卷积器电光调制器　弹光调制器　光偏转器　光开关　热光开关　可调滤光器　光倍频器　光混频器　光频移和脉冲压缩器　声光偏转器　声光调制器　声光可调滤光器　声光频谱分析仪	电⇌声 处理光信号



续表 4.5-9

电子学领域	压电产品			作用
存贮显示	铁电存贮器　铁电显示器　光铁电存贮显示器　光折变全息存贮器　X射线全息存贮器			存贮显示信息和图像
接收发射	声纳　鱼探仪　超声测声仪　水下扬声器和传声器；超声探伤仪　超声厚度计　混凝土探伤仪　地质结构探测仪　拾音器　传声器　耳机　扬声器　电视遥控仪			发射与接收水中　地下和固体中的超声波
计　测	加速度表　陀螺　声阻抗检测仪　微位移器　微量天平　热释电探测器　压力计　方位探测器　车辆识别器　计数器　流量计　流速计　风速计　声速计　液面计　诊断仪			计测和自动控制
信号发生器	电信号发生器－压电振荡器			标准信号源
	声信号发生器	电声换能器	送受话器　拾音器　传声器　扬声器　蜂鸣器	长距离通话　电子手表报时　报警
		超声换能器	水声换能器 工业超声换能器 遥测遥控超声换能器	舰船声纳　海上浮标 清洗　切割　焊接　探伤 遥测　遥控　防盗　报警
电源	压电发电机		压电引信　X光机高压电压	引燃　引爆　高压源
	压电变压器		压电电源	电视显像管　电场治疗仪等的电源
			静电除尘器　负离子发生器　静电复印机　静电涂覆机	

表 4.5-10　压电传感器

传感器类型	生物功能	转　换	压电传感器名称	压电材料
力敏	接触传感	力→电	微音器　应变仪　声纳　拾音器　压电发电机　血压计　压电射流陀螺　压电加速度表	$BaTiO_3$　PZT　PMS　ZnO　PVF_2（或简记为 PVDF）石英
		电→机械形变	位移器　继电器　注射器　压电风扇　压电笔　机械手　压电电动机	
声敏	听觉传感	声→电 声→力	振动器　微音器　超声探测器　助听器　盲人导行仪	石英　PZT　PMS　PVF_2（或简记为 PVDF）
		声→光	声光偏转器　声光调制器	$LiNbO_3$　$PbTiO_3$　$PbMoO_4$
热敏	接触传感	热→电	高温计　计数器　防盗报警器	$BaTiO_3$　PZT　TGS　$PbTiO_3$　$LiTaO_3$　PVF_2
光敏	视觉传感	光→电	热电红外探测器　热电显像管　光调制器　光偏转器	$LiTaO_3$ $PbTiO_3$　PLZT
气（湿）敏	嗅觉传感	湿度→电 气→电	湿度指示器井下瓦斯和大气污染等有害气体浓度报警器	石英

2　热释电与铁电性能

2.1　自发极化及其微观机制

在晶体中，如果晶胞中由于晶格结构对称性原因使正负电荷中心不相重合，即每一个晶胞具有一定的固有偶极矩时，由于晶体构造的周期性和重复性，晶胞的固有偶极矩便会沿同一方向排列整齐，使晶体处于高度极化状态下。这种极化状态是在外电场为零时自发产生的，因而称为自发极化。具有自发极化的晶体必然是个带电体，在晶体内外空间建立电场，其电场强度取决于自发极化强度。

非极性晶体从弹性能的角度考虑是稳定的，那么为什么其中会出现阴、阳离子的位移从而出现自发极化呢？其原因可以简单地阐述如下。假设偶极子起源于电荷为 q 的一种 A 离子在晶格中的位移，则极化起因于晶格中所有的 A 离子作了相同的位移，这就导致了对于任何一个单个的 A 离子，即使无外场作用，也总有来自周围极化 P 所产生的局部电场作用其上。局部电场形成的基本原理示于图 4.5-7，其大小可用下式计算

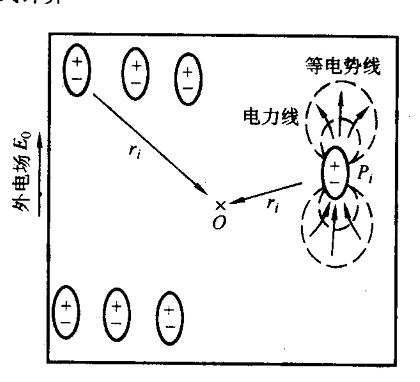


图 4.5-7　局部电场形成的基本原理

$$E^{loc} = E_0 + \sum_i \frac{3(P_i \cdot r_i)r_i - r_i^2 P_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i^5} \quad (4.5\text{-}27)$$

得

$$E^{loc} = [\gamma/(3\varepsilon_0)]P \quad (4.5\text{-}28)$$

式中，γ 为 lorentz 系数，对于各向同性的立方晶系 $\gamma = 1$；ε_0 为真空介电常数，其值为 8.854×10^{-12} F/m。局部电场 E^{loc} 就是离子位移的动力。

如果 A 离子的离子极化率是 α，那么单位晶胞的偶极矩是

$$\mu = [\alpha\gamma/(3\varepsilon_0)]P \quad (4.5\text{-}29)$$

该偶极矩的交互作用（偶极子-偶极子耦合）能量是

$$w_{dip} = -\mu\cdot E^{loc} = -[\alpha\gamma^2/(9\varepsilon_0^2)]P^2 \quad (4.5\text{-}30)$$

单位体积的交互作用能量是

$$W_{dip} = Nw_{dip} = -[N\alpha\gamma^2/(9\varepsilon_0^2)]P^2 \quad (4.5\text{-}31)$$

另一方面，当 A 离子从其非极性平衡位置位移时，弹性能也会增加。如果位移是 u，力常数为 k 和 k'，那么单位体积弹性能的增加可用下式表示

$$W_{eles} = N\left(\frac{k}{2}u^2 + \frac{k'}{4}u^4\right) \quad (4.5\text{-}32)$$

式中，k' 为高次力常数。应当指出的是，在热释电体中，k' 在决定偶极矩大小时起了重要作用。设 q 为偶极子电量，则有

$$P = Nqu \quad (4.5\text{-}33)$$

代入式（4.5-32），有

$$W_{eles} = N\left(\frac{k}{2}\frac{P^2}{q^2N^2} + \frac{k'}{4}\frac{P^4}{N^4q^4}\right) = \frac{k}{2Nq^2}P^2 + \frac{k'}{4N^3q^4}P^4 \quad (4.5\text{-}34)$$

那么总能量可用下式表示

$$W_{tot} = W_{dip} + W_{eles} = \left(\frac{k}{2Nq^2} - \frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0^2}\right)P^2 + \frac{k'}{4N^3q^4}P^4 \quad (4.5\text{-}35)$$

由式（4.5-35）得到

$$\frac{\partial W_{tot}}{\partial P} = 2\left(\frac{k}{2Nq^2} - \frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0^2}\right)P + \frac{k'}{N^3q^4}P^3 \quad (4.5\text{-}36)$$

$$\frac{\partial^2 W_{tot}}{\partial P^2} = 2\left(\frac{k}{2Nq^2} - \frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0^2}\right) + \frac{3k'}{N^3q^4}P^2 \quad (4.5\text{-}37)$$

能量函数为极小的状态，就是其平衡状态，即稳定状态，由以下条件来确定

$$\frac{\partial W_{tot}}{\partial P} = 0 \quad (4.5\text{-}38)$$

$$\frac{\partial^2 W_{tot}}{\partial P^2} > 0 \quad (4.5\text{-}39)$$

由此可以看出，如果弹性能中谐波项的系数等于或大于偶极子—偶极子耦合的系数，即$\frac{k}{2Nq^2} > \frac{N\alpha\gamma^2}{9\varepsilon_0^2}$，那么 $P = 0$ 时，A 离子将稳定地留在它们的非极性平衡位置，否则，发生离开平衡位置的迁移才是稳定的，即发生自发极化才是稳定的。图 4.5-8 清楚地揭示了发生极化后的能量变化关系。对于钙钛矿型的晶体结构，如钛酸钡，由于其 lorentz 系数 γ（$\approx$ 10）比其它晶体结构大，自发极化更容易发生。

这里需要指出，用实验方法很难发现具有自发极化的晶体所带电荷，这是因为自发极化建立的电场吸引了晶体内部和外部空间的异号自由电荷，在晶体表面形成一个表面电荷层，结果自发极化建立的表面束缚电荷被吸引来的表面自由电荷所屏蔽。但是，改变温度或者施加应力产生变形时，由于离子间距和键角发生变化，自发极化强度 P_s 也将发生变化。这时被自发极化束缚在表面的自由电荷层就有一部分可以恢复自由而释放出来，使晶体呈现出带电状态或在闭合电路中产生电流。这就是热释电效应和压电效应。

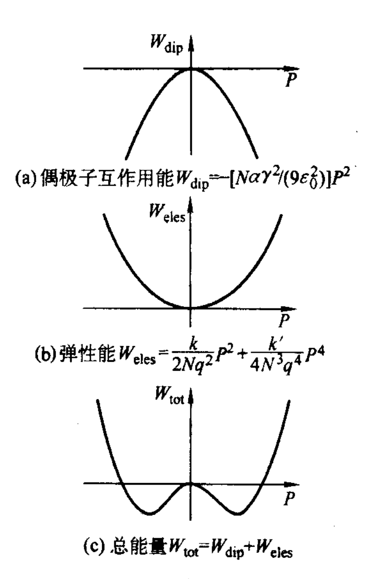


图 4.5-8 发生极化后能量关系曲线

2.2 晶体的热释电效应

2.2.1 热释电效应及其产生条件

晶体因温度均匀变化而发生极化强度改变的现象称为晶体的热释电效应。热释电效应研究表明，具有热释电效应的晶体一定是具有自发极化（固有极化）的晶体，因此，具有对称中心的晶体不可能有热释电效应，这一点与压电体的要求一致，但具有压电性的晶体不一定就具有热释电性。这是因为压电效应发生时，机械力引起的正、负电荷中心的相对位移在不同方向上一般是不等的；而晶体在均匀受热时的膨胀却在各方向同时发生，并且在相互对称的方向上必定具有相等的线膨胀系数，也就是说，在这些方向上所引起的正、负电荷中心的相对位移也都是相等的。图 4.5-9 示意图表示了 α 石英晶体（0001）面上质点的排列情况。（a）是受热前的情况，（b）是受热后的情况。由图可见，在三个轴（x_1，x_2，x_3）向方向上，正、负电荷中心的位移程度是相同的。从每个轴向看，显然电矩有了变化，但总的看，正、负电荷中心并没有发生位移，故总电矩没有变化，也就不能显示热释电性。

总之，具有热释电性的晶体必须具有固有极化，其晶体结构的极轴与结晶学的单向重合（所谓单向就是指晶体中唯一的不能用晶体自身的对称操作来与其它方向重合的方向）。

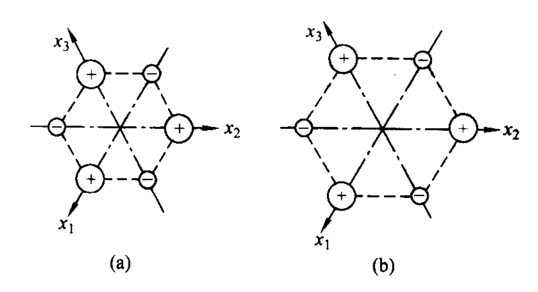


图 4.5-9 α 石英晶体不产生热释电效应的示意图

2.2.2 热释电性能表征

热释电效应的强弱可用热释电系数来表示。在温度变化 ΔT 的情况下，如果晶体自发极化强度改变了 ΔP，则 ΔP 与 ΔT 间的关系可用下式表示

$$\Delta P = p\Delta T \quad (4.5\text{-}40)$$

式中，p 为热释电系数，单位为 $C\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}$。

热释电系数与晶体所处状态有关。当晶体处于夹持状态

时，由于晶体受热其尺寸和形状不变，所以，称这种状态下的热释电系数为恒应变热释电系数或一级热释电系数 p^S。当晶体处于自由状态时，由于晶体可以自由膨胀和收缩，所以，这种状态下的热释电系数称为恒应力热释电系数 p^T。另外，当晶体处于恒应力状态时，由温度所引起的形变通过正压电效应使晶体产生附加的极化改变，一般将这种由于正压电效应对热释电系数的贡献称为二级热释电系数 p'。

通过晶体热力学可以证明，恒应力热释电系数等于一级热释电系数和二级热释电系数之和，即

$$p_i^T = p_i^S + p_i' \tag{4.5-41}$$

而 p_i' 与压电常数 d_{mi}、弹性刚性常数 c_{ij} 和膨胀系数 α_j 之间的关系为 $p_i' = d_{mi}C_{ij}\alpha_j$，足标的取值范围分别为 $i=1$，2，3 和 j，$m=1$，2，3，4，5，6。由于晶体加热时，要保持晶体应变为零的条件是不易实现的，所以在一般情况下测得的是自由热释电系数。

反过来，对热释电晶体绝热施加电场时，其温度将发生变化，这种效应称为逆热释电效应或电生热效应。

利用热释电效应可制成性能良好的红外敏感元件。其对热释电材料的要求是：①能充分吸收入射的红外线；②为了使吸收的单位热能对应大的温度上升幅度，热释电材料体比热应小，且方便加工成微型或薄膜化元件；③跟温度对应的表面电荷变化大，即热释电系数 p 大，室温下的 P_s 值大，T_c（居里温度）适当高时，热释电系数 p 变大（T_c 低使工作温度受到限制，且热释电系数 p 的温度变化也大）；④与表面电荷变化相应的电容小，即材料的介电量小；⑤构成噪声源之一的介电损耗角正切 $\tan\delta$ 小。

2.2.3 热释电材料

尽管具有热释电效应的材料种类很多，但当今实用化的材料仅有几种，如 $PbTiO_3$ 和 PZT 陶瓷，硫酸三甘肽 TGS 和 $LiTiO_3$ 单晶等。

表4.5-11 列出部分热释电材料的性能。其中 $LiTaO_3$，$LiNbO_3$ 和 SBN（$Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb_2O_5$）是单晶，PZT（$PbZr_{1-y}Ti_yO_3$，$y=0.1$）和 $PbTiO_3$ 是陶瓷，TGS 和 PVF_2 是有机材料。但纯 $PbTiO_3$ 烧结困难，必须掺入 $Bi_{1/3}TiO_3$，$PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O_3$，或添加 La_2O_3 和 MnO_2 的组合物，才能获得对红外线敏感的实用材料。像 TGS 等有机晶体，从 2～3 μm 到长波长，其红外吸收系数都大，但对 $PbTiO_3$ 和 SBN 等无机化合物，直到 10 μm 附近的远红外区，多数材料都是透明的。若在元件的两边蒸发上数纳米厚的金属膜电极，将产生由膜引起的红外吸收。因此，为了获得足够高的探测灵敏度，需在探测元件表面上附加红外吸收膜。

表 4.5-11 部分热释电材料的性能

材料名称	热释电系数 /$C\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}$	相对介电常量 ε	居里温度 T_c/℃	$p/(\varepsilon C')$ /$C\cdot cm\cdot J^{-1}$
TGS	4.8×10^8	35	49	4.6×10^{-10}
$LiTaO_3$	2.3	34	618	1.3
PZT	2.0	380	270	1.1
$PbTiO_3$	6.0	200	470	0.94
PVF_2	0.24	11	～120	0.9
SBN	6.5	380	115	0.8
$LiNbO_3$	0.4	30	1 200	0.46

2.3 晶体的铁电性

2.3.1 铁电体的特性

在热释电晶体中，有若干种点群的晶体不但在某温度范围内具有自发极化，且自发极化有两个或多个可能的取向，在不超过晶体击穿电场强度的电场作用下，其取向可以随电场改变，这种特性称为铁电性，具有这种性质的晶体称为铁电体。大量实验表明，描述铁电体的物理性质（如极化强度、热释电系数、压电常数等）与外电场间表现为滞后回线关系。其中，极化强度 P 与外电场 E 之间的滞后关系曲线就是电滞回线（ferroelectric hysteresis），类似于铁磁体的磁滞回线。除此之外，铁电体与铁磁体在许多其它物理性质上也是具有一一相对应的类似，如电畴对应磁畴，顺电-铁电相变对应于顺磁-铁磁相变，电矩对应磁矩，所以历史上就将这类具有电滞回线的晶体称为铁电体。铁电体的共同特性为：①具有电滞回线；②具有结构相变温度，即居里点；③具有临界特性。分述如下。

（1）电滞回线

自发极化仅仅是晶体具有铁电性的必要条件，铁电体的重要特征之一是具有电滞回线。铁电体的典型 P-E 电滞回线如图 4.5-10 所示，它表明，铁电体的极化强度 P 与外加电场 E 之间呈非线性关系，且极化强度随外电场反向而反向。极化强度的反向源于铁电体内部存在的电畴反转。这里为了讨论简化，以单晶体为例，假定自发极化的取向只有两种可能，即沿某晶轴的正向和负向，施加的外电场方向平行于极化轴。当外电场为零时，晶体中相邻电畴的极化方向相反，晶体的总电矩为零。当施加逐渐增加的外电场时，自发极化方向与电场方向相反的那些电畴体积将由于电畴的反转而逐渐减小，与电场方向相同的那些电畴则逐渐扩大，于是，铁电晶体在外场方向的极化强度随电场增加而增加，如图 4.5-10 的 OA 段曲线所示。当电场增大到足够使晶体中所有反向电畴均反转到外场方向时，晶体变成单畴体，晶体的极化达到饱和，如图中 C 附近部分所示。此后电场再增加，与一般电介质的极化相同，极化强度将随电场线性增加，并达到最大值 P_{max}。P_{max} 是最高极化电场的函数。将线性部分外推到电场为零时，在纵轴上的截距 P_s 称为饱和极化强度，实际上它就是每个电畴原来所具有的自发极化强度。当电场从图中 C 处开始减小时，极化强度将沿 C-B 曲线逐渐下降。电场减至零时，极化强度下降到某一数值 P_r，P_r 称为铁电体的剩余极化强度。改变电场方向，并沿负方向增加到 E_c 时，极化强度下降至零，反向电场再继续增加，极化强度反向，E_c 就称为铁电体的矫顽场强。随着反向电场的继续增加，极化强度沿负方向继续增加，并达到负方向的饱和值（$-P_s$），整个晶体变为具有负向极化的单畴晶体。若电场由高的负值连续变化到高的正值时，正方向电畴又开始形成并生长，直止整个晶体再一次变成具有正向极化的单畴晶体，极化强度沿回线的 FGH 回到 C 点。这样，在大的交变电场作用下，电场变化一周，上述过程就重复一次，显示出图 4.5-10 所示的电滞回线。回线包围的面积就是极化强度反转两次所需的能量。描述电滞回线最重要的参数是电场等于零时的自发极化强度 P_s 和使极化反转的矫顽电场强度 E_c。例如钛酸钡在室温下的自发极化强度 $P_s=0.26$ C/m²，

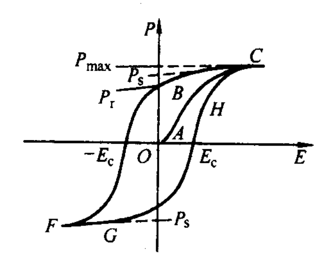


图 4.5-10 铁电晶体的电滞回线

矫顽电场 $E_c=0.15$ MV/m。在低电场和很高的电场下，铁电体的行为如普通电介质，通常具有高介电常数，但在矫顽场强 E_c 时，由于发生极化反转，表现出大的介电非线性。

（2）居里温度

由热力学定律可知，压电晶体的 Gibbs 自由能可表达为

$$G=U-TS-T_iS_i-E_iP_i \tag{4.5-42}$$

式中，G 为 Gibbs 自由能；U 为内能；T 为绝对温度；S 为熵；T_i 为应力；S_i 为应变；E_i 为电场强度；P_i 为极化强度。若不施加应力时，则有

$$G=U-TS-PE \tag{4.5-43}$$

而熵 S 与配位数 ω 间的关系为

$$S=K\ln\omega \tag{4.5-44}$$

显然，铁电体中全部偶极子沿 E 向定向时，配位数 ω 减小，因而熵 S 减小，造成 Gibbs 自由能 G 增大。当温度低时，熵 S 减小也使自由能 G 增大，产生了自发极化。温度达到某一温度以上时，由于热运动的结果，偶极子从电场的束缚中解放出来，使自由能 G 下降。这个临界温度就是居里温度 T_c。在温度高于居里点时，自发极化为零，晶体不具有铁电性，称为非铁电相或顺电相。在居里点以下，由于存在自发极化，晶体呈现铁电性，为铁电相。如果晶体存在两个或多个铁电相时，只有顺电-铁电相变温度才称为居里点。晶体从一个铁电相到另一个铁电相的转变温度称为相变温度或过渡温度。例如，$BaTiO_3$ 晶体从高温到低温时经历三个点群结构变化：

$$\underset{(\text{立方})}{m3m}\xrightarrow{120℃}\underset{(\text{四方})}{4mm}\xrightarrow{0℃\pm5℃}\underset{(\text{正交})}{mm2}\xrightarrow{-90℃\pm9℃}\underset{(\text{三方})}{3m}$$

其中 m3m 是顺电相，4mm，mm2 和 3m 均为铁电相。其顺电－铁电相变温度是120℃，称为居里点。而在0℃±5℃附近由四方相转变为正交相，再在－90℃±9℃处又由正交相转变为三方相的转变均为铁电-铁电相变，它们仅仅是取向极化状态发生了变化，因此，这些相变点不是居里点。但是有的晶体在某一温度区间内为铁电相，因此，这类晶体有上下两个铁电居里温度 T_c，如罗息盐（$KNaC_4H_4O_6\cdot4H_2O$）晶体在 24℃到－18℃之间为铁电相，其它温度为顺电相，因此，24℃称为它的上铁电居里温度，－18℃为它的下铁电居里温度。

晶体的顺电相和铁电相在晶体的对称性方面有着紧密的内在联系。通常，高温的顺电相总是对称性较高的结构，称为铁电体的原型结构，随着温度的降低，某些对称要素要消失，晶体便可能转变为铁电相。因此，晶体的各种铁电相实际上是某种原型结构对称性发生逐次递降而形成的亚群。

（3）临界特性

晶体在发生顺电-铁电相变或其它极化状态发生变化的结构相变时，晶体的一系列物理性质发生反常变化。例如，晶体的介电性质、弹性、压电性、光学性质、热学性质等大都出现明显的改变。晶体在相变点附近所发生的各种性能反常变化通称为临界现象。晶体的临界现象包含了许多有关铁电现象本质和晶体内部各种物理过程的重要信息。临界现象对于材料的实际应用也有很重要的意义。

铁电晶体在发生顺电—铁电相变时，最重要的是材料介电性能的变化。高于居里点 T_c 时，许多铁电体表现出非常高的并随温度发生强烈变化的介电常数。介电常数张量中的某一分量遵循居里-外斯定律

$$\varepsilon_{ii}=\frac{C}{T-\Theta_D} \tag{4.5-45}$$

式中，C 为居里—外斯常数；Θ_D 是居里—外斯温度或顺电居里点。在一级相变中，$\Theta_D<T_c$；在二级相变中，$\Theta_D=T_c$。这里所用的术语和公式形式均与铁磁材料相似，但居里-外斯常数 C 要比铁磁体高 5 到 7 个数量级。这意味着铁电材料在相当宽的温度范围内具有非常高的本征介电常数。在铁电体的其它相变点处，介电性能也会出现类似的反常情况，但其反常程度要比顺电—铁电相变低。图 4.5-11 示出了 $BaTiO_3$ 的介电常数与温度的关系及相应的结构变化和自发极化强度的取向。可见，在低对称性的铁电相中，沿 a 轴的介电常数 ε_a 大于沿 C 轴的介电常数 ε_c。相变时，自发极化 P_s 的可能方向也在变化。在－90℃相变点以下的三方晶相中，P_s 沿体对角线方向；在－90℃与 0℃相变温度之间，正交相的 P_s 沿晶胞面对角线方向；在 0℃与居里温度 120℃之间，四方相的 P_s 沿 C 轴方向；在居里温度以上的立方相为中心对称结构，不显示自发极化，其 $P_s=0$。

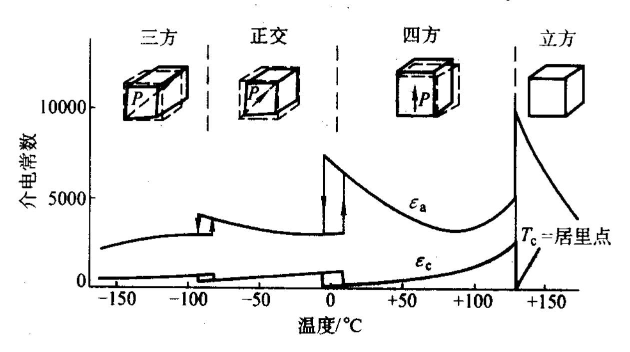


图 4.5-11　$BaTiO_3$ 的介电常数与温度的关系

2.3.2　铁电畴

为什么铁电体会有电滞回线？主要是因为铁电体是由铁电畴组成的。理想单畴铁电单晶体中，晶体内部所有区域的自发极化 P_s 全部指向同一方向，整个晶体将在内外部空间建立起电场。那么周围空间将储存相当大的静电能量，从能量角度来看，这种状态是不稳定的。因此，晶体中铁电相的自发极化总是会分裂成一系列极化方向不同的小区域，其自发极化在外部空间建立的电场互相抵消，因而，整个单晶对外不呈现电场。事实上，铁电晶体中的铁电相通常是由自发极化方向不同的区域按一定规律排列组成的，这些自发极化相同的小区域便称为电畴。分隔电畴的界面称为畴壁。如果相邻畴的极化方向相差 90°，则称为 90°畴，其间的畴壁称为 90°畴壁。如果相邻畴的极化方向相差 180°，则称为 180°畴，其畴壁为 180°畴壁。畴壁的厚度很薄，仅有几个晶胞的尺寸。铁电体通常是多电畴体，在外加高电场下极化反转或重新定向过程是通过畴壁移动和新畴壁的产生及运动来完成的。

在铁电体中，电畴是不会任意取向的，只能沿某几个特定的晶向取向。每种铁电体中铁电相的畴结构中自发极化允许的取向取决于该铁电体中原型相的对称性，即在铁电体原型结构中与铁电体极化轴等效的轴向。如 $BaTiO_3$ 在室温下的四方结构 4 mm 点群，其自发极化轴为 Z 轴［001］或［00$\bar{1}$］方向，而其非铁电相的原型为立方结构 m3m。在 m3m 点群中与［001］晶向等效的尚有［010］、［0$\bar{1}$0］和［100］、［$\bar{1}$00］方向。这些晶向在四方结构的 $BaTiO_3$ 铁电体的畴结构中，也是其自发极化的可能取向。

铁电晶体的畴结构，还受晶体自发应变的制约。由于在一切固体介质中均普遍存在电致伸缩效应，随着自发极化的出现，晶体沿自发极化的方向伸长，并在垂直于自发极化的方向收缩。由于这种应变同样是在无外场和外应力时出现的，因此被称为自发应变。显然，在铁电晶体中，电畴壁的方向不是任意的，畴壁的取向必须保证相邻电畴在畴壁各方向上所产生的自发应变能够相容，否则，晶体在畴壁区域内将会出现非常强的局部内应力。

考虑铁电体的畴结构中自发极化方向和自发应变两个因

素。在钙钛矿型的四方晶相铁电体中，可以同时存在90°畴和180°畴。在其斜方相中，除存在180°畴和90°畴外，还存在60°畴，而在三方相中除有180°畴外，还有70°畴和109°畴。图4.5-12给出了钛酸钡晶体中相邻电畴的自发极化方向为90°和180°两种较简单的电畴结构示意图。通常，相邻电畴的自发极化方向总是首尾衔接的，特殊情况下出现首尾对接的电畴。对于多晶铁电体，由于各晶粒间晶轴取向的完全任意性，因此，就整个多晶体而言，不同电畴中自发极化的相对取向之间没有任何规律性。

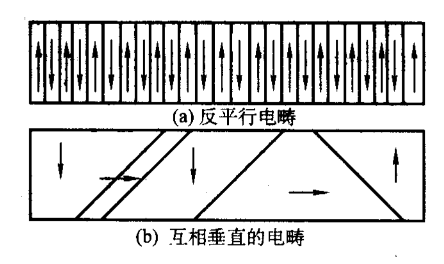


图 4.5-12　钛酸钡晶体中的电畴

2.3.3　铁电体的电致伸缩效应

电致伸缩效应是指介电体在电场作用下，由诱导极化而引起的形变。试验表明，当外电场较大时，诱导极化所引起的应变与极化强度的平方成正比，它是一种平方效应。电致伸缩效应的形变与外电场的方向无关。

前已述及，逆压电效应只产生于压电体，形变与外电场呈线性关系，而且随外电场反向而改变符号。所以，电致伸缩效应和逆压电效应有着明显的差异，这二者之间不能混淆。

由热力学关系，可以得到铁电体的电致伸缩方程为

$$S_i = \sum_{j=1}^{6} s_{ij}^{P} T_j + \sum_{m=1}^{3} \sum_{n=1}^{3} Q_{imn} P_m P_n \tag{4.5-46a}$$

$$E_m = \sum_{n=1}^{3} P_n 4\pi \beta_{mn}^{T}(p) - \sum_{m=1}^{3} \sum_{n'=1}^{3} 2 Q_{imn} T_i P_n \tag{4.5-46b}$$

式中，s_{ij}^{P}为极化强度恒定时的弹性柔顺系数；Q_{imn}为电致伸缩常数，它是一个四阶张量；β_{mn}^{T}为自由介电隔离率，它是对称二阶张量，表示介电体的电场随电位移矢量变化的系数，即

$$\beta_{mn}^{T} = -\left(\frac{\partial E_m}{\partial D_n}\right)$$

弛豫型（或扩散型相变）铁电体具有很高的电致伸缩效应，在外电场诱导下形成的应变 x（$\Delta l/l$）与电场 E（或极化 P）之间的关系可简单地表示为 $x = ME^2$（或 QP^2），Q（或 M）为电致伸缩系数，亦可用 $x = QC^2$ 来表达，其中 C 为居里—外斯常数。尽管弛豫铁电体具有较小的电致伸缩系数 Q 值，但具有很高的介电常数，可以达到10^4以上，远大于一般常用的PZT和$BaTiO_3$基压电陶瓷，且随温度的变化比较平缓。在介电常数的极值温度上下，只需施加不大的电场，便能诱发出很高的极化强度，其值接近材料所固有的自发极化强度，然而当电场去除后，材料却不像正常铁电体那样仍存在剩余极化，因而也没有压电效应。注意到铁电体本身由于结构方面的特征，自发地处在高度极化状态，极化强度值要比普通电介质在接近于击穿电场下的数值高得多。而电致伸缩应变是和材料极化强度的平方成正比的，这就是弛豫型铁电体有很高的电致伸缩效应的原因。例如，以铌镁酸铅［$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$，简称PMN］为代表的一大类弛豫型铁电陶瓷在相当宽的温度范围内具有很大的电致伸缩效应，应变量可达10^{-3}以上，图4.5-13为该材料的应变电场曲线。

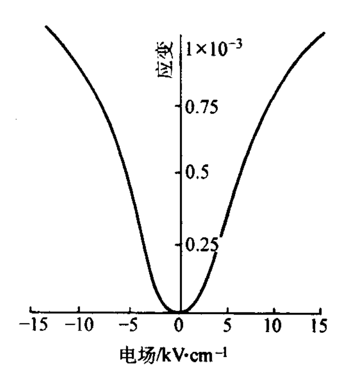


图 4.5-13　铌镁酸铅（PMN）电致伸缩陶瓷的应变电场关系

2.3.4　铁电、热释电、压电、介电晶体之间的关系

晶体按几何结构可分为七个晶系：三斜、单斜、正交、四方、三角、六角和立方晶系。按照这些晶系相对一点的对称性可以把它们进一步分为点群，共有三十二种点群。这些点群可分为具有对称中心和没有对称中心两类，其中十一种具有对称中心，剩余二十一种没有对称中心。其中晶格结构无对称中心的二十种点群（除432点群外）的晶体会具有压电性，为压电晶体。

在压电晶体中，有十种点群的晶体具有唯一单向极轴，存在自发极化，其电子自发极化还会随温度而变化，即具有热释电性，为热释电晶体。而在热释电晶体中，有若干种点群的晶体不但在其温度范围内具有自发极化，而且其自发极化的取向可通过外电场重新定向，即具有铁电性。显然，具有铁电性的晶体必具有热释电性和压电性。具有热释电性的晶体必具有压电性，却不一定具有铁电性。因此，压电体、热释电体和铁电体均属于介电质晶体，图4.5-14示出了它们之间的关系。根据晶体极性、非极性及有无对称中心进行的点群分类见表4.5-12。

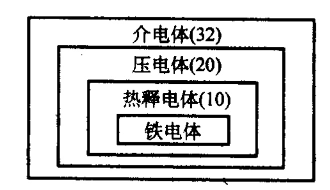


图 4.5-14　铁电、热释电和压电晶体间的相互关系

表 4.5-12　介电晶体按极性和对称性的点群分类

极性	中心对称	点群数	晶体分类										
			立方		六方		四方		三方		正交	单斜	三斜
非极性 (22)	○ (11)	11	m3m O_h	m3 T_h	6/mmm D_{6h}	6/m C_{6h}	4/mmm D_{4h}	4/m C_{4h}	$\bar{3}$m D_{3d}	$\bar{3}$ C_{3i}	mmm D_{2h}	2/m C_{2h}	$\bar{1}$ C_i
	× (21)	11	432 O	23 T	622 D_6	$\bar{6}$ C_{3h}	422 D_4	$\bar{4}$ S_4	32 D_3		222 D_2		
			$\bar{4}\bar{3}$m T_d		$\bar{6}$m2 D_{3h}		$\bar{4}\bar{2}$m D_{2d}						

续表 4.5-12

极性	中心对称	点群数	晶体分类						
			立方	六方	四方	三方	正交	单斜	三斜
极性（热释电）(10)	× (21)	10		6mm 6 C_{6v} C_6	4mm 4 C_{4v} C_4	3m 3 C_{3v} C_3	2mm C_{2v}	2 C_2 m C_6	1 C_1

注：压电晶体在用粗线划出的区域内。

3 铁电材料的电光效应及其应用

电子光是一交替变换的电磁波，其中电场与磁场方向相互垂直，光会在介质晶体中诱导电极化而光本身也会受此晶体的影响。电子光的交替变化频率是如此之高（~10^{15} Hz），以致只有电子极化部分能跟上电场的变化，因而晶体的相对介电常数非常小，不超过 10。高频下的介电常数 ε 与折射率 n 存在下列关系

$$\varepsilon = n^2 \quad (4.5\text{-}47)$$

一般说来，折射率是对称的二阶张量，可以用折射光率体来表示

$$\frac{x^2}{n_1^2}+\frac{y^2}{n_2^2}+\frac{z^2}{n_3^2}=1 \quad (4.5\text{-}48)$$

式中，n_1、n_2 和 n_3 是主折射率。

当一外电场施加到晶体上时，产生离子位移，并改变电子云的形状，结果导致折射率发生变化，这种现象就称为电光效应。在外电场作用下，晶体光学性质的改变可以用折射光率体三个轴的方向和长度的变化来表示。在同一坐标系中，光率体椭球方程变为

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_1 x^2+\left(\frac{1}{n^2}\right)_2 y^2+\left(\frac{1}{n^2}\right)_3 z^2+2\left(\frac{1}{n^2}\right)_4 yz+2\left(\frac{1}{n^2}\right)_5 zx+2\left(\frac{1}{n^2}\right)_6 xy=1 \quad (4.5\text{-}49)$$

式中出现了交叉项，且

$$\left(\frac{1}{n^2}\right)_l=\left(\frac{1}{n^2}\right)_l\Big|_{E=0}+\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_l \quad (4.5\text{-}50)$$

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_l=\left(\frac{1}{n^2}\right)_l\Big|_{E\neq 0}-\left(\frac{1}{n^2}\right)_l\Big|_{E=0} \quad (4.5\text{-}51)$$

其中 $l=1,2,3,4,5,6$。$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_l$ 是由外加电场引起的折射率的变化，它们的解析式一般是不知道的。但根据数学级的性质，它总可以用展开成幂级数的形式表示，并且根据外电场对晶体光学性质的附加作用相对微弱这一事实，级数可以只取前两项，即

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_l=\sum_j \gamma_{lj}E_j+E_{jk}g_{ljk}E_jE_k \quad (4.5\text{-}52)$$

式（4.5-52）就是电光效应的数学表达式。式中右边第一项是与外电场的一次方成正比关系，称为一次电光效应，或玻克尔斯（Pockels）效应，γ_{lj} 称为线性电光系数，单位为 m/V；第二项是与外电场的二次方成正比关系，称为二次电光效应，或克尔（Kerr）效应，g_{ljk} 称为二次电光系数或克尔系数，单位为 m^2/V^2。γ 和 g 均可通过实验测定。一般的电光晶体（如 KDP 晶体等）$\gamma \gg g$，即线性电光效应是主要的。

需要指出，因为各向异性晶体的折射率是二阶张量，且可以证明折射率 $n_{ij}=n_{ji}$，不受 E_k 的影响，故将两个下标 ij 简化为一个 l，l 与 ij 的关系是

ij	11	22	33	23 32	13 31	12 21
l	1	2	3	4	5	6

透明铁电陶瓷的光学性质对当代许多新技术如激光技术、计算机技术、全息存贮与显示以及光电子学等新学科的发展具有一定推动作用，而其电光效应的应用都是以电控双折射和电控散射效应的形式来实现的。其光学性质与晶粒尺寸密切相关。在粗晶粒陶瓷（一般晶粒尺寸大于 2~3 μm）中，主要是电控光散射效应；在细晶陶瓷中主要是电控双折射效应。下面简单地介绍一下电控双折射效应和电控散射效应的基本原理。

3.1 电控双折射效应

对于极化后的细晶（晶粒大小约 1~2 μm）透明铁电陶瓷，其光学性质与单轴晶的光学性质相似，光轴方向为极化轴方向。当一束光斜交于陶瓷极化轴方向传播时，与光在单轴晶中的传播一样，会产生双折射。光束会被分解为两束偏振光——o 光和 e 光，它们在陶瓷中具有不同的传播速度和折射率。令其折射率分别为 n_0 和 n_e，则有效双折射率 $\Delta n=n_e-n_0$。实验证明，透明铁电陶瓷属负单轴晶，$\Delta n<0$，且 Δn 与陶瓷的剩余极化强度 P_r 有关，也与外加电场 E 有关，用 Δn（P_r，E）表示。因此，细晶透明铁电陶瓷的有效双折射率可以通过改变剩余极化强度 P_r 和外加电场 E 进行控制，此即电控双折射效应。上述效应可采用图 4.5-15 所示的一个简单的电光晶体的光调制装置来实现。电光晶体置于两片正交偏振器之间，偏振器与 Z 轴成 45°角，电光晶体沿光传播方向的长度是 L，晶体两端电极间的距离为 d，施加在该晶体电极上的电压为 V_Z，其折射光率体可写为

$$\frac{x^2+y^2}{n_0^2[1-(n_0^2/2)g_{12}E_Z^2]^2}+\frac{z^2}{n_0^2[1-(n_0^2/2)g_{11}E_Z^2]^2}=1 \quad (4.5\text{-}53)$$

当光沿 y 方向传播时，寻常光（o）和异常光（e）之间的相位滞后是

$$\Gamma_y=\frac{2\pi n_0^3}{\lambda}(g_{12}-g_{11})L\left(\frac{V_Z}{d}\right)^2 \quad (4.5\text{-}54)$$

输出光强度会受外加电压按下式进行调制

$$I=I_0\sin^2\left(\frac{\Gamma_y}{2}\right)=\frac{1}{2}I_0(1-\cos\Gamma_y) \quad (4.5\text{-}55)$$

这就是电控光闸原理。对应于 $I/I_0=1$，即 $\Gamma_y=\pi$ 所需的调制电压称为半波电压，为一基本物理参量。

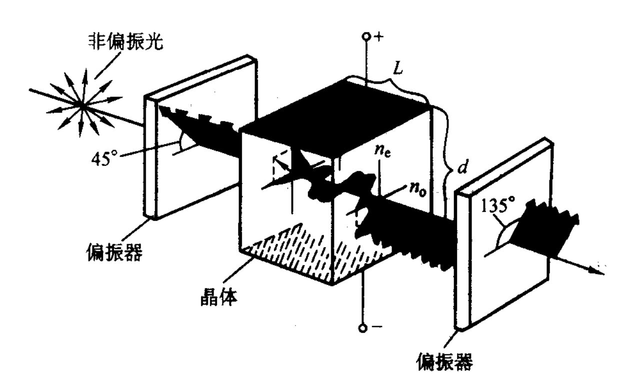


图 4.5-15 电光晶体电光调制原理图



3.2　电控光散射效应

在粗晶粒透明铁电陶瓷中，由于畴壁和晶粒间界对光的散射显著，对透射光的去偏振作用很大，以致使双折射效应处于不起作用的程度。但是，实验发现，当一细束光通过粗晶粒陶瓷片时，透射光是以一定的角度分布向后散射的，而且此角度分布依赖于陶瓷极化轴的取向，或剩余极化的方向。这样，当施加外场改变陶瓷极化轴取向时，就可以改变散射光强度的角分布，这就是电控光散射效应。原理如图4.5-16所示，当一光线通过粗晶粒透明铁电陶瓷时，透过光的强度随角度的分布与陶瓷内的极化强度方向有关。若光的传播方向 S 和陶瓷的极化轴 P 一致，从陶瓷片透过的光线仍比较集中于原入射光方向的延长线上。这时通过陶瓷片的光绝大部分进入光检测器，如图4.5-16a所示。若改变陶瓷片的极化方向，使光传播方向 S 垂直于极化轴 P，这时，从陶瓷片射出的光线只有很少一部分进入光检测器，如图4.5-16b所示。

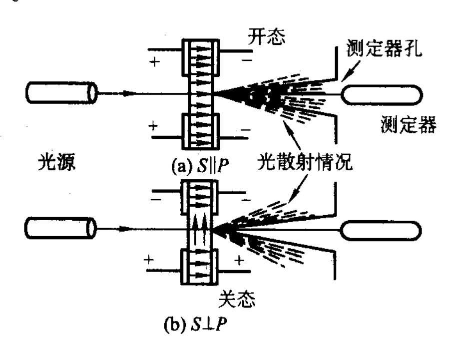


图4.5-16　电控光散射原理示意图

图4.5-17给出了透明铁电陶瓷散射光相对光强 $I(\theta)\sin\theta$ 随散射角 θ 分布的一个典型例子。可见，当入射光传播方向与极化强度平行（$S \parallel P$）时，光线大部分集中于2°角以内；光线传播方向与极化强度垂直（$S \perp P$）时，光强的峰值移到15°左右，而2°以内只有很小一部分光。高质量的PLZT透明铁电陶瓷片在 $S \parallel P$ 时，进入检测器的相对光强比 $S \perp P$ 时进入检测器的相对光强峰值相差约两个数量级以上。利用这种效应可将PLZT透明铁电陶瓷制成双稳态光闸、二进位存贮器和显示器等。

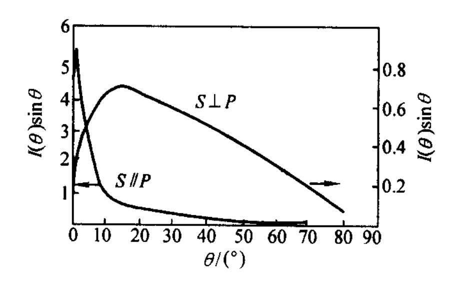


图4.5-17　透明铁电陶瓷电控光散射的相对光强度随散射角的分布

3.3　PLZT陶瓷的各种电光性能及应用

图4.5-18示出了室温下PLZT系统陶瓷的组成相图。由图可见，过量地加入La将产生不均匀多相，在均匀的固溶区域，La的置换将降低PLZT材料的铁电－非铁电转变温度，其幅度大致是每置换1个原子百分数线性地降低37℃。当 $PbZrO_3/PbTiO_3$ 比为65/35时，9% La足以使铁电相的稳定区域降低到室温以下。因此，这个组成（简写为9/65/35）在室温下是非铁电的立方对称的PLZT陶瓷。图中SFE斜线区是弥散型亚稳定铁电相区。在此区域内的PLZT组成能以足够强的电场进行电诱相变，并表现有驰豫特性。

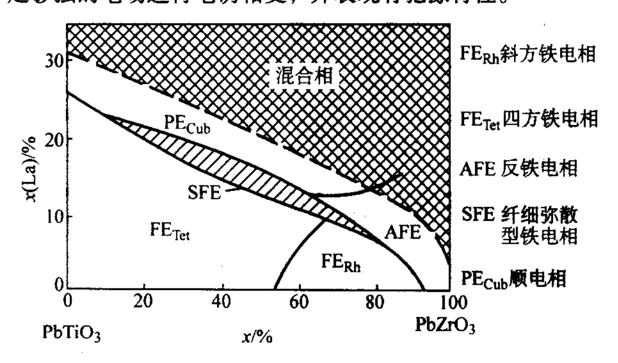


图4.5-18　PLZT系统陶瓷的室温组成相图

在PLZT相图中适合于电光应用的组成，根据它们的不同电光行为可以分为3个区域：①二次电光效应区；②记忆效应区；③一次电光效应区。二次电光效应区处于铁电和顺电的相界，主要为图中划斜线（SFE）的区域。目前最常用的二次效应的组成有8.8/65/35，9/65/35，9.5/65/35和8/70/30（或7.9/70/30）等。具有电驱动光开关效应的记忆材料处于 FE_{Rh} 相区，最常用的组成有7/65/35和8/65/35。一次电光效应材料则处于 FE_{Tet} 相区，例如12/40/60和8/10/90等，但对这些材料研究不多。

（1）电性能

从图4.5-18中可见，在相当宽广的组成范围内PLZT陶瓷往往反映出典型铁电体（或反铁电体）的特性。PLZT陶瓷的介电性能表现为：①具有高的介电常数（500～800）；②低到中等的介电损耗；③高的比电阻（10^{13} Ω·cm）；④中等的耐击穿强度（～100 kV/cm）；⑤不同的组成具有不同特性（FE、AFE、SFE）的电滞回线，见图4.5-19。不同特性的电滞回线可用来设计不同的应用模式。

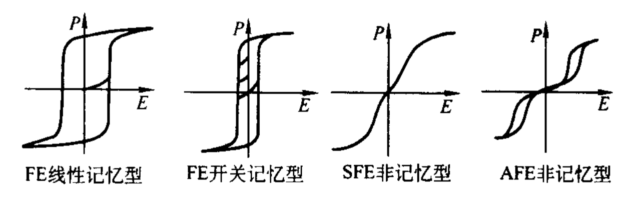


图4.5-19　不同PLZT组成的典型电滞回线

（2）光性能

PLZT陶瓷的最突出的特点就是它的高透明度，PLZT陶瓷透明度的高低除了工艺因素外，与组成中的La的含量和Zr/Ti比也有关。一般沿着FE（某种铁电相）－PE相界（见图4.5-18）的组成具有最大透明度。例如，对Zr/Ti = 65/35的组成，La含量在8%－16%（摩尔分数）的陶瓷具有最大的透明度。图4.5-20是组成为9/65/35的PLZT陶瓷的透光曲线。该图表明，PLZT材料对紫外光具有极大的吸收能力，波长低于370 nm的紫外线将被全部吸收。

然而，对可见光和红外线却是透明的，且一直延续到6.5 μm，然后透明度开始下降，到12 μm左右再一次全吸收。PLZT陶瓷的折射率很高，$n = 2.5$，因而具有高达～31%的表面反射损失。

（3）电光性能

PLZT的电光性能与它们的铁电性能密切相关，其电光效应的应用都是基于电控散射和电控双折射。目前最普遍应用的电光模式有以下几种：①非记忆，二次双折射；②非记忆、二次去极化；③记忆，线性双折射；④记忆双折射；⑤记忆散射。图4.5-21示出了观察这五种效应的光学设施、



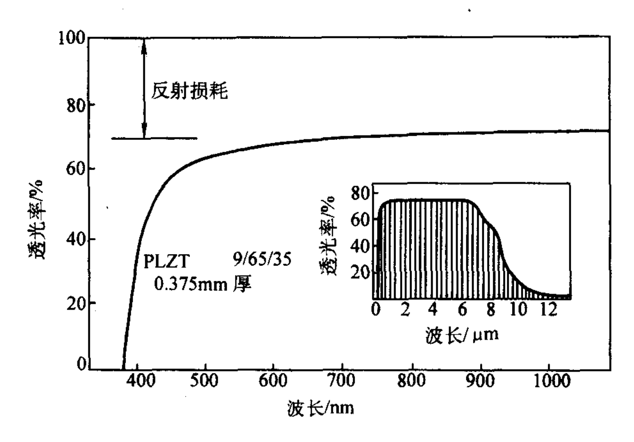


图 4.5-20 9/65/35PLZT 陶瓷的光透过率和红外透过率

它们各自的特征电滞回线和典型的光输出透过曲线。图中头两种模式用的是纤细回线（SFE）材料，后三种用的是记忆性材料。此外，对 *b* 和 *e* 两种情形是纵向模式，用氧化铟锡（ITO）薄膜作透明电极。*e* 是散射模式，所以无需用偏振片。在这五种电光应用中，*a* 种模式由于其装配简单，操作容易和能得到高的对比度（10 000:1），所以最常用。

（4）应用

电光陶瓷的成功应用相当程度上依赖于把它们做成器件后的可靠性和一致性。表 4.5-13 概括地列出了 PLZT 陶瓷的各种电光效应和它们的可能应用。至今，PLZT 陶瓷最成功

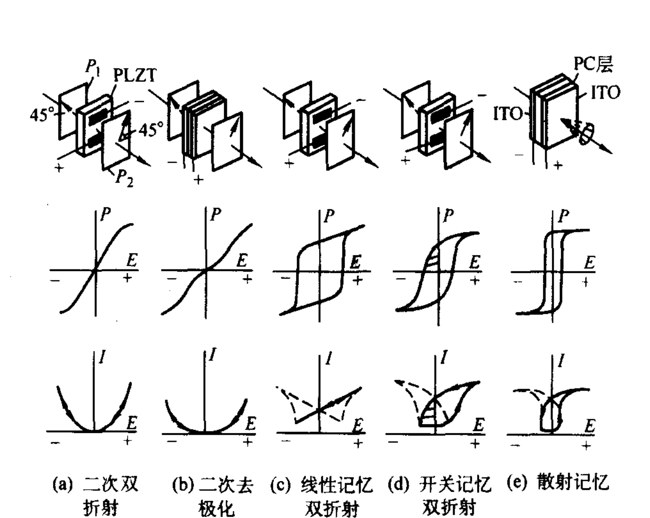


图 4.5-21 电滞回线及其典型光输出响应

的应用是：①在军事上和工业中用作护目镜；②用作记录的线性光阀阵列。目前正发展的有光调制器、滤色器和显示器等。在图像的存贮和显示方面的应用仍在继续。近年来成功地制备出的 PLZT、PZT 和 PLT 等电光薄膜，预期在未来的电光器件应用中将发挥主要作用。

表 4.5-13 PLZT 陶瓷的各种电光效应及其应用

电光效应	PLZT 类型	电寻址	光读出	应　用
双折射	二次记忆 线　性	横向模	穿透光 反射光	光开关，光调制，滤色器，护目镜，显示，记忆，SLM，TIR
双折射条纹	二次记忆	纵向模	穿透光 反射光	显示，记忆，SLM
双折射	记　忆	纵向模 （偏置应变）		图像存储，开关记忆阵列 SLM
去极化折射	二次记忆	纵向模	穿透光 反射光	开关，调制，显示，滤色器，SLM
散　射	记　忆	纵向模	穿透光	图像存储，调制显示，SLM
衍射（表面）	记　忆	纵向模	反射光	图像存储，显示
差致相位	记忆二次	纵向模	穿透光	全息记录，图像储存记忆
光铁电性 （空间电荷）	二次记忆	横向模 纵向条纹	穿透光	全息记录，组页器，SLM
光弹性 （铁弹性）	记忆二次	机械弯曲	穿透光	开关，调制，传感器

注：SLM—空间光调制器；TIR—全内反射。

4 影响材料铁电性的因素

主要的铁电材料包括铁电单晶体、铁电陶瓷和铁电薄膜。对于材料的基本性质研究来说，为了尽量减少表面不完美性的影响，通常希望采用大的均匀单晶，但是，相对于单晶而言，铁电陶瓷比单晶具有更多的优点：易于制备，成本低，可以制备宽组分范围的陶瓷在大范围内调节性能以适应不同应用的需要，而且具有来源于晶界的特有性质。下面主要讨论影响铁电陶瓷的铁电性的因素。

4.1 化学成分的影响

对于铁电陶瓷的研究和工艺几乎绝大部分致力于钙钛矿型结构的氧化物，特别是以 $BaTiO_3$、$SrTiO_3$、$PbTiO_3$ 和 $PbZrO_3$ 为基的成分。这些材料易于相互形成固溶体，并与其它氧化物形成固溶体，从而提供多种多样的铁电性能。

（1）添加物对 $BaTiO_3$ 性能的影响

图 4.5-22 概括了与 $BaTiO_3$ 形成等价固溶体对铁电相变的影响。显然，通过调整成分，可以相应地改变相变温度，这给铁电器件的设计提供了很大的方便。对于压电器件，希望具有与温度无关的介电特性，因此，最好将相变温度移到室温以上。而对于 PTC（正温度系数）器件，通常希望具有接近环境温度的相变。改变铁电体居里温度的添加物实际上就是改变 PTCR 陶瓷电阻的跃升温度。在 $BaTiO_3$ 陶瓷中添加等价离子对电阻率没有显著的影响，而添加不等价离子则影响铁电行为和电导率两个方面。对 PTC 器件，要增加 PTC 效应，主要添加过渡族元素，其中以 Mn 影响最大，图 4.5-23 给出了这类添加物的影响，这些添加物可以显著地影响陶瓷的结晶动力学，从而影响其性能。



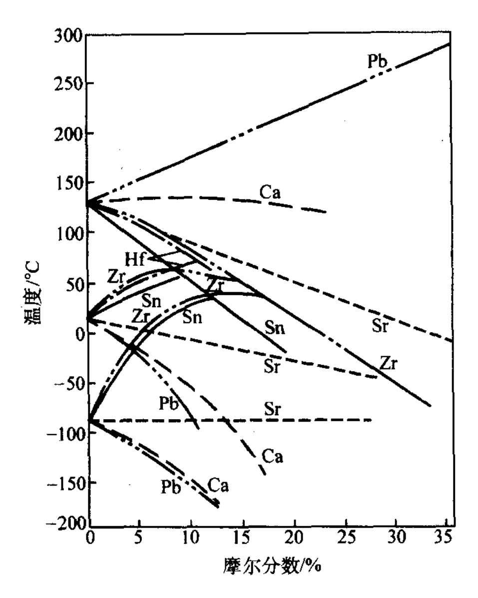


图 4.5-22　一些同价取代对 $BaTiO_3$ 相变温度的影响

所有的曲线都被调整到纯 $BaTiO_3$ 的转变温度

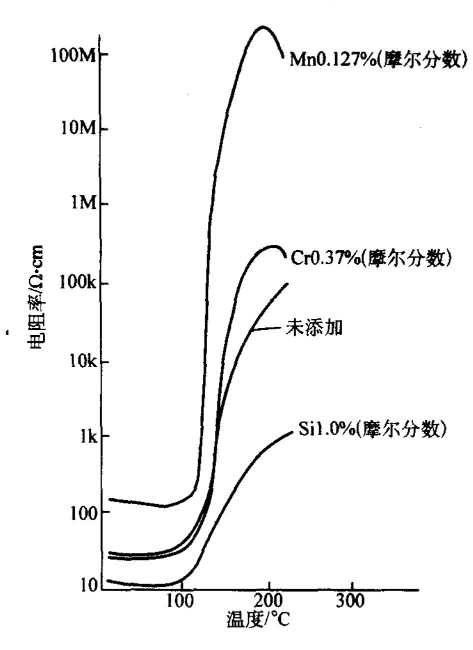


图 4.5-23　不同添加物对 $BaTiO_3$PTC 效应的影响

(2) PZT 陶瓷成分对性能的影响

现在性能最好的压电陶瓷是以 Pb ($Zr_xTi_{1-x}O_3$) (PZT) 为基的二元系材料以及包括 PZT 的三元系材料，它们具有高的压电耦合系数以及其电学和光学特性的有效组合。因此，下面选择 $PbTiO_3$ 与 $PbZrO_3$ 固溶体系列 (PZT) 来说明成分对其性能的影响。PZT 在固相线以下的相图示于图 4.5-24。室温下，当 $x\leqslant0.94$ 时，材料是铁电体。在富 Ti 组成区 ($0\leqslant x\leqslant0.52$) 属于四方结构；而在富 Zr 区 ($0.52\leqslant x\leqslant0.94$) 是三方结构，在 $PbZrO_3$ 的组成附近 ($0.94\leqslant x\leqslant1$) 则是正交结构的反铁电体。在 Zr/Ti = 53/47 附近存在一条铁电四方相和铁电三方相的多形相界。研究表明，多形相界实际上有一定宽度。在此区域内，四方铁电相和三方铁电相共存。在相界区，材料的结构属于四方三$\rightleftharpoons$方两相过渡区，结构比较松驰，两相具有相近的自由能，而且自由能差对温度的变化不敏感。因此，PZT 在相界附近的材料具有优良的压电、介电和热释电性能。图 4.5-25 示出了已极化的 PZT 陶瓷弹性柔

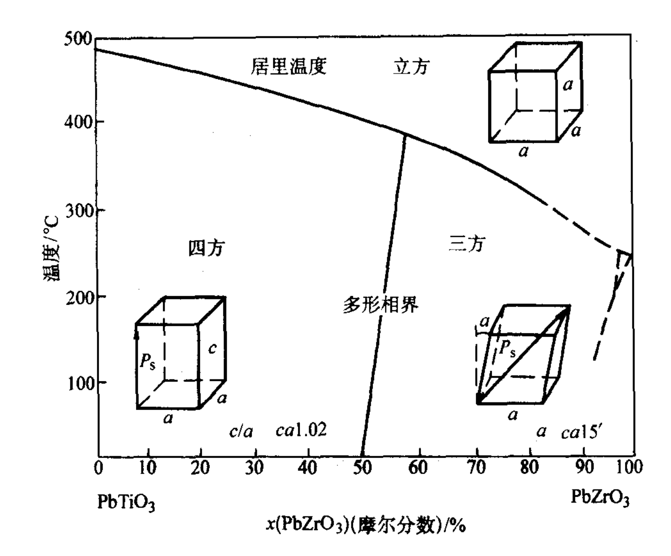


图 4.5-24　Pb (Zr, Ti) O_3 的相图

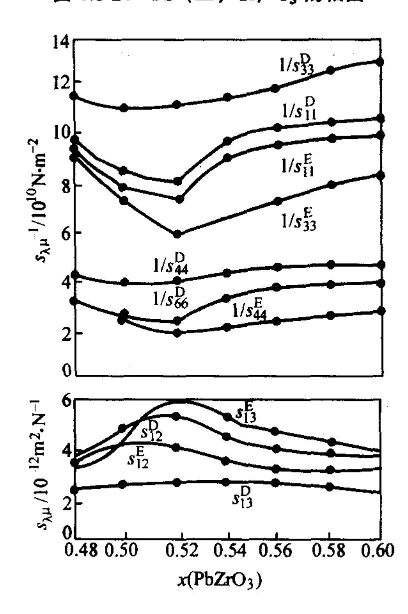


图 4.5-25　Pb (Zr_xTi_{1-x}) O_3 陶瓷的 s 和 $1/s$ 随组分的变化关系

顺系数 s 和 $1/s$ 随组成改变的关系，可见，在相界处，s 出现最大值。图 4.5-26 示出了 PZT 陶瓷的压电系数 d 随组分改变的这种变化关系。

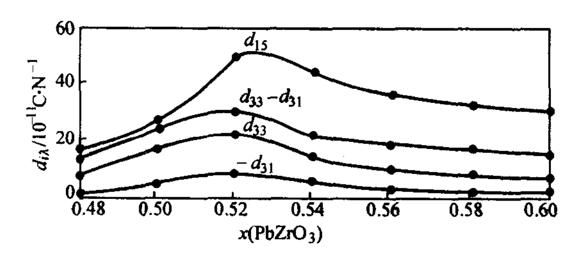
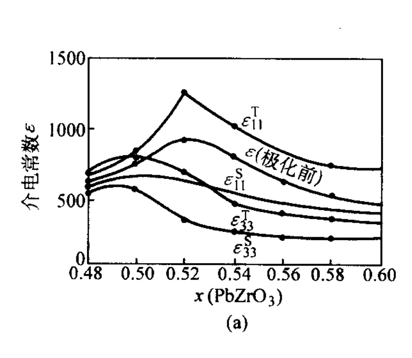


图 4.5-26　Pb (Zr_xTi_{1-x}) O_3 陶瓷的 d 随组分的变化关系

若在外电场或外力作用下，由于多形相界处的结构活性大，有利于 Ti^{4+}、Zr^{4+} 和 O^{2-} 离子位移，使自发极化 Ps 容易转向，从而使两相中 Ps 和电场方向一致的相体积不断增大，产生大的极化强度，以致使反映在电场作用下极化状态变化的介电常数 ε 在相界附近出现峰值。同时，也有利于机械能和电能之间的相互转换，使机电耦合系数 K_p 出现极大值。

图4.5-27a、b分别表明了PZT陶瓷的ε、K_p随组分变化的这一关系。还须指出，在多形相界附近，由于有较多的自发极化转向，内耗增大，使机械损耗增大，机械品质因数Q_m出现极小值。



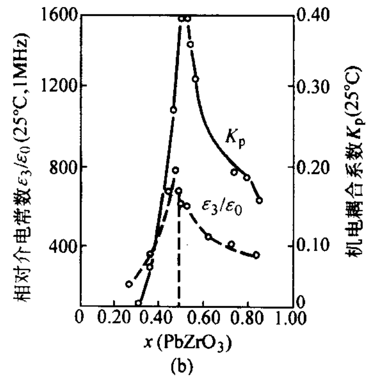


图4.5-27 Pb（Zr_x Ti_{1-x}）O_3陶瓷的ε和K_P随组成的变化关系

此外，PZT陶瓷也具有显著的热释电性能。但热释电系数p随组分改变的变化较平缓。在多形相界附近的材料，热释电系数有所提高。一般PZT陶瓷的p为（2～4）×10^{-8} C/（cm^2·K)。

（3）掺杂对PZT陶瓷性能的影响

为了适应各种不同的用途和要求，对PZT陶瓷进行了广泛地掺杂改性研究。按在固溶体化合物中添加金属离子化合价与被置换离子化合价相比，分成等价离子置换，高价离子置换和低价离子置换。

1）添加等价离子置换　当添加等价离子置换时，例如用碱土金属离子Sr^{2+}、Ca^{2+}、Ba^{2+}和Mg^{2+}等取代Pb^{2+}，PZT陶瓷的性能的变化规律如下：①居里温度T_c降低；②介电常数ε显著增大，压电系数d、机电耦合系数K_p、陶瓷密度有所增加；③在一定取代含量内，弹性柔顺系数s_{11}^E，s_{33}^E等有所减少；④参数c/a降低，即各向异性减小；⑤改变多形相界位置。对这种影响规律可做这样的解释：经极化后的PZT压电陶瓷，自发极化按“极化”方向定向排列。这个定向排列的程度越高，材料的K_p、ε就越大。对于晶体结构很完整的材料，在极化时自发极化转向比较困难。因此，材料的压电性能不能充分地发挥出来。若能设法使一些晶胞的结构发生畸变，在人工极化时，就有利于晶胞自发极化的转向，使压电性能得到提高。碱土金属离子与Pb^{2+}化合价相同，半径相近，因此，它们置换Pb^{2+}后不会破坏晶胞的电中性，也不会破坏晶胞氧八面体结构，但毕竟其半径与Pb^{2+}不完全相同，当它们置换Pb^{2+}后，就会引起晶胞结构畸变。这样，在极化处理时，就有利于晶胞自发极化的转向。从而，K_p提高，ε增大。通常用等价离子置换Pb^{2+}，数量不能太多，否则，性能反而下降。一般置换不超过$\gamma_{(P_b)}=20\%$，而以置换$\gamma_{(P_b)}=5\%\sim10\%$为宜。除对Pb进行等价置换外，对于$Ti^{4+}$、$Zr^{4+}$也可以进行等价置换。如用$Sn^{4+}$、$Hf^{4+}$置换$Ti^{4+}$（或$Zr^{4+}$）时，晶格参数$c/a$减小，$T_c$降低。

2）低价离子置换　当用K^+、Na^+等低价离子置换部分Pb^{2+}；用Mg^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Sc^{2+}和In^{3+}等置换Ti^{4+}（Zr^{4+}），它们在PZT陶瓷中的作用是使材料性能变“硬”，故称为硬性添加物改性，其变化规律为：①介电系数ε降低；②损耗降低；③电阻率下降；④压电性能下降，使K_p值下降；⑤机械品质因数Q_m提高；⑥矫顽场E_c提高，极化和去极化困难；⑦弹性柔顺系数s下降；⑧密度增大。添加这类离子对PZT陶瓷性能的影响，可用O^{2-}缺位来解释。

微量低价金属离子加入固溶体后，由于O^{2-}缺位增加，一方面引起晶胞收缩，另一方面，根据质量作用定律，在一定的温度下，系统的正、负离子缺位浓度乘积应为一个常数，故P_b^{2+}缺位浓度相应减少。这些均使得电畴运动比以前困难。从而，使材料ε、s、K_p和tanδ减少。同理，已极化定向的畴运动困难，畴运动数减少，内摩擦减小。这导致机械损耗下降，Q_m增大。同时，由于畴转向困难，所以用以克服阻力使自发极化反向的E_c增大。此外，为使晶体的氧八面体不被破坏，晶格只允许少量的O^{2-}缺位存在，因此，进入到单胞中A或B位置的低价添加金属离子的数量不会很多。多余的添加物将在结晶过程中聚集在晶界。在烧结过程中，它们将阻碍晶粒长大，使陶瓷晶粒变细，密度提高。

3）高价离子置换　用La^{3+}、Bi^{3+}、Sb^{3+}等离子置换Pb^{2+}，用Nb^{5+}、Ta^{6+}、W^{6+}等置换Ti^{4+}（Zr^{4+}），一般是以它们的氧化物形式加入。它们在PZT陶瓷中的作用是使材料的性能变“软”，故称为软性添加物改性，其性能变化规律为：①介电系数ε增大，或具有尖锐的介电反常；②介电及声学损耗增大；③电阻率ρ显著增大；④机械品质因数Q_m降低；⑤机-电耦合系数K_p升高；⑥电滞回线变成矩形，矫顽场E_c降低；⑦弹性柔顺柔数s增大；⑧抗老化性能改善；⑨烧结温度降低。这些效应的绝大部分可以解释为Pb^{2+}空位促进畴界运动的结果，这种促进作用又使内应力较易释放和单畴化更为有效。

有些三价掺杂显著地影响PZT的结晶，使热压陶瓷变成相当透明，并呈现有趣和有用的电光效应。最具代表性的是在PZT中加入La_2O_3而形成的（Pb，La）（Zr，Ti）O_3（简称PLZT）透明电光陶瓷。

在PZT系统中加入La对材料的某些基本性能产生了显著的改进，例如，增高电滞回线的矩形性。降低矫顽场强E_c，增大介电常数，提高最大机电耦合系数，增大机械柔顺系数和增高光透明度等。在压电应用中，PLZT中的La原子置换量一般不超过6%，而对电光应用La的置换量总是大于6%。

对PLZT透明铁电陶瓷的研究中发现，氧化镧在PZT陶瓷中具有以下作用：①降低氧八面体（ABO_3）原胞的畸变（各向异性），从而减小在无序排列晶粒的晶界面上由于光的多重折射而产生的光散射；②由于氧化镧在PLZT钙钛矿结构中的溶解度很大，从而产生一系列分布均匀的固溶体组成而不生成产生光散射的第二相；③产生大量晶格缺陷，有利于致密烧结、控制晶粒生长和促进生成高均匀微观结构。

在对PZT进行改性掺杂的研究中还发现，若在ABO_3钙钛矿结构化合物的B晶位上有二种异价离子复合占位作为



第三组元，如 Pb（$Mg_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3（PMN），Pb（$Ni_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3（PNN），Pb（$Sb_{1/3}Nb_{2/3}$）O_3（PSN），Pb（$Li_{1/4}Nb_{3/4}$）O_3（PLN）等，这些新的三元系压电陶瓷不仅各有特色，而且陶瓷的烧结温度低，工艺重复性好。至 20 世纪 80 年代，以 PMN-PZ-PT 为代表的三元压电陶瓷，PMN-PNN-PZ-PT 为代表的四元压电陶瓷逐渐发展起来，开始进入商品化规模生产。其详细的组成和制造工艺多属于商业机密。

此外，需要指出，由于 PZT 等压电陶瓷含有大量的铅，制造过程造成环境污染，于是开始研究不含铅的压电陶瓷，如 $K_{1-x}Na_xNbO_3$，$SrBi_4Ti_4O_{15}$ 等。但这些不含铅的压电陶瓷或性能欠佳，或制造工艺复杂，不易控制，而仍处于探索中。

4.2　晶粒间界的影响

陶瓷的铁电性能与晶粒尺寸有很大关系。在小晶粒陶瓷中，晶界往往支配其介电行为。在有些方面，晶界与铁电单晶体的表面相似。若相邻晶粒内的极化不平行，则交界面处极化的非零散度将产生退极化场。在平衡条件下，这种均可被界面的自由电荷抵消。不过，晶界与自由表面的一个重要差别是，在高密度陶瓷中，靠近晶粒间界的材料在远低于烧结温度时，被相邻晶粒弹性的夹持，冷却进入铁电相时，各向异性的自发应变可能产生大的机械应力，这些应力反过来又影响电畴构型和晶粒内的电畴动力学。在最小的晶粒中，极化可能完全被这种效应所夹持，因而不能在外场中实现电畴反转。在中等尺寸的晶粒中电畴反转成为可能，但是因为应力和电场的不均匀分布，使相变展宽到一个大的温度范围，而且峰值介电常数也被压低。最后，在达到最大晶粒时，体积铁电行为起决定性的作用。陶瓷的晶粒尺寸可在制备过程中，通过改变烧结温度、烧结气氛、保温时间和材料成分加以控制。

多晶陶瓷材料在外场中的单畴化所涉及的微观过程较单晶复杂得多。因为各晶粒无规取向，所以完善的单畴化需要所有晶粒中极化沿最接近于外加场的容许轴取向。在极化相对于立方顺电相有六个允许取向的理想四方钙钛矿结构陶瓷中，当六分之一的畴已接近沿外电场取向，六分之一的畴反转 180°，另外三分之二的畴则转动 90°，所产生的最大宏观极化等于单一晶粒中极化值的 83%。电畴的 180°反转不引起晶粒相对于其周围环境的自发应变的变化，但 90°转动则被晶粒间界的弹性约束所阻止。完善的单畴化需要所有晶粒中极化沿最接近于外加场的容许轴取向，仅仅根据几何因素的考虑，完善单畴化的四方陶畴中的单畴化引起的应变等于单晶自发应变的 37%。关于剩余应变和剩余极化的测量证实，电畴通过 90°转动的重取向的确比 180°反转的重取向要困难。即使所施加的场高到足以使 90°畴重取向，但当场被撤去后，极化往往通过与内应力的铁弹相相互作用回复到其原始状态。这种回复或立即进行，或在长时期内发生，即产生老化。

在外场作用下，晶界的区域电荷会产生局域场，当外场撤去时，局域场并不消失。在有些晶粒中，局域场稳定极化，但在另一些晶粒中，局域场倾向于使极化反转，这导致电场撤去时剩余极化较低。为了得到最大的剩余极化，施加单畴化电场的时间必须足够长，温度必须足够高，以通过电导实现局域电荷的抵偿和内应力的驰豫。

在半导体陶瓷中，自由载流子与带电的晶粒间界相互作用从而造成居里温度附近电阻和电容的反常行为。图 4.5-28 示出了掺 0.05% Sm^{3+} 的 $BaTiO_3$ 陶瓷直流电阻率的温度依赖性与同种成份单晶的比较。在单晶中居里温度处只观测到电导率的微小变化，这与居里温度处电子迁移率的改变相一致。而陶瓷在居里温度以下呈现相当正常的负电阻温度系数，而在居里温度处电阻突然升高几个数量级。相似的反常行为在一些其它的掺有取代 Ba^{2+} 的三价杂质或取代 Ti^{4+} 的五价杂质的 $BaTiO_3$ 陶瓷中也观察到了。这种电阻率反常的原因被认为是由于晶粒间界处的肖脱基阻挡层而造成的。小晶粒陶瓷中的 PTC 反常一般比大晶粒材料中的要大。通过控制杂质向晶粒表面区域的扩散或晶界层的部分氧化可以显著地改变 PTC 效应。

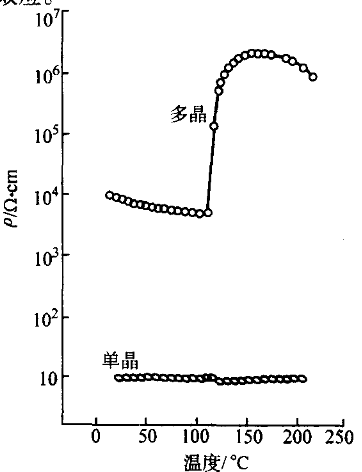


图 4.5-28　$Ba_{0.9995}Sm_{0.0005}TiO_3$ 单晶和陶瓷的直流电阻率的温度依赖性

4.3　预极化条件

所谓压电陶瓷是经直流极化处理使其具有压电效应的铁电陶瓷。那么，为何要进行预极化呢？众所周知，陶瓷是由许多细小晶粒聚集在一起构成的多晶体，这些小晶粒在陶瓷烧结后通常是无规则排列的，因此，在宏观上陶瓷材料表现为各向同性，结构上具有球面对称的特征，属于居里群中的 $\frac{\infty}{m}\infty$。对称元素中包含了对称中心，因此，不应该具有压电效应。即使陶瓷的主晶相是压电材料，每一个晶粒存在压电效应，但是，由于陶瓷中晶粒的杂乱取向，各个晶粒的压电效应相互抵消，故整个陶瓷对外不呈压电性。但是，若陶瓷的主晶相是铁电体，则因铁电体的自发极化方向可在外电场的作用下重新取向，通过外加直流电场的极化处理，各个晶粒的自发极化轴沿着外场方向取向，原来相互抵消的各个晶粒本身所固有的压电效应便对外呈现出宏观的剩余极化。这样，对烧结后的铁电陶瓷在一定条件下（即一定温度和时间）施加强直流电场后，将在电场方向显示出一定的净极化强度，烧结后的铁电陶瓷将由各向同性变为各向异性，铁电陶瓷就变成了压电陶瓷。为了充分发挥其潜在的压电性能，就必须合理选择极化电场、极化温度和极化时间三个因素。

选择极化电场的下限是矫顽场强，饱和场强是极化选择的上限，但两者都随极化温度的提高而降低。图 4.5-29 是掺 La 锆钛酸铅陶瓷电滞回线随极化温度变化的情况。由图可见，随着温度升高，回线变窄，矫顽场强和饱和场强都逐渐变小。

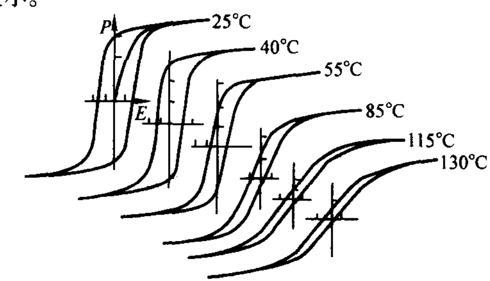


图 4.5-29　掺 La 的锆钛酸铅电滞回线随温度变化的情况
纵坐标 P 每分度为 10×10^{-2} C/m²，横坐标 E 每分度为 5 kV/cm



在选择极化电场时，有时会受到击穿的限制，即未达到饱和场强，样品即被击穿。击穿场强与配方有关，还受样品中的气孔、裂缝及成分不均匀等因素影响。当外加电场超过矫顽场强后，极化的建立是突变的，但压电性尚不能立即充分地发挥出来，必须保持相当长的时间后，才能得到一定程度的极化性能。目前生产中采用的极化条件为：极化温度100~150℃，极化电场2.5~4.5 kV/mm，极化时间为10~20 min。大尺寸的产品极化时往往要加很高的电压，这给设备和安全操作方面都带来了困难。目前有一种"高温极化法"降低电场强度，产品质量也满意。表4.5-14为某种压电陶瓷样品的典型高温极化参数。

表 4.5-14 典型的高温极化温度与电压关系①

温度/℃	330	310	290	270	260	200	150	100
电压/kV	2.0	3.0	5.0	6.5	8.0	11.0	14.0	20.0

① 样品极化方向厚度为60 mm。

4.4 薄膜材料的择优取向

在光电子学及其它高技术的发展中，薄膜材料占有重要的地位。铁电薄膜具有电光效应、非线性光学效应、压电效应和热释电效应等多种特性，又具有便于平面化和集成化的特点，因而特别受到人们的重视。现在广为研究的铁电薄膜是 $PbTiO_3$（PT）、$Pb_{1-x}La_xTi_{1-x/4}O_3$（PLT）、PZT、PLZT、$LiNbO_3$、$Bi_4Ti_3O_{12}$和$BaTiO_3$。制备方法有电子束蒸镀、离子束溅射、射频磁控溅射、射频二极溅射、金属有机化学气淀积和金属有机热分解法等。

为了充分发掘铁电薄膜的功能，希望薄膜是单晶或是晶粒择优取向的多晶。迄今报道的是后者。实现择优取向的方法主要是采用特定成分和特定取向的单晶作为基片，并选择适当的基片温度或辅之以随后的热处理。例如，以MgO（100）片作为基片，用射频磁控溅射制备 $PbZr_{0.4}Ti_{0.6}O_3$ 薄膜，在适当的温度下，可使［001］轴垂直膜面的取向度达99%。MgO（100）片也可使PT和PLT膜具有［001］轴垂直膜面的择优取向。蓝宝石和某些微晶玻璃也是制成择优取向的基片材料。

铁电薄膜的电学和光学性能正随着制备技术的改进而不断提高。高度择优取向的薄膜已具有接近优质体材料的自发极化和热释电系数，但矫顽场较大，光的传播损耗较严重。已经和还在研制的器件有热释电探测器、超声传感器、记忆元件、光波导、声表面波器件、二次谐波发生器等。

5 压电与铁电材料的测量

描述压电与铁电材料性能的参数很多，一般每种参数都有几种测量方法。本节将根据国家标准仅给出部分性能的测量方法，以使读者能对压电铁电性能的测量有一概括了解。欲对压电与铁电性能测量较深入和全面了解的读者请参见压电与铁电材料测量方面的专著和相关的国家标准。

5.1 铁电和热释电参数的测量

5.1.1 电滞回线的测量

测量铁电材料电滞回线的方法通常有两种：冲击检流计描点法和Sawyer-Tower电路法。第二种方法可用超低频示波器进行观察以及用 xy 函数记录仪进行记录，简便迅速，故人们常常采用。

采用Sawyer-Tower电路准静态测试铁电陶瓷材料电滞回线的测量原理图（GB/T 6426—1999）如图4.5-30所示，系统绝缘电阻不小于10^8 Ω，超低频高压源输出电压峰值为0~5 kV、频率为0.1 Hz的正弦波。运算放大器输入阻抗不小于10^8 Ω。标准电容器 C_0 的直流电阻不小于10^9 Ω，一般容量为10~30 μF。分压电阻 R_1 和 R_2 总阻值不小于5 MΩ，补偿电阻 R_s 根据不同材料选择不同的电阻值。为了避免空气电击穿，将试样要浸没在硅油中，根据不同材料和要求可在不同温度下测量，测量时要求试样温度均匀，控温误差不大于2℃，试样采用全电极、半极化试样，推荐试样尺寸为直径 d 不大于20 mm，厚度 t 不大于1 mm，试样应保持清洁、干燥。

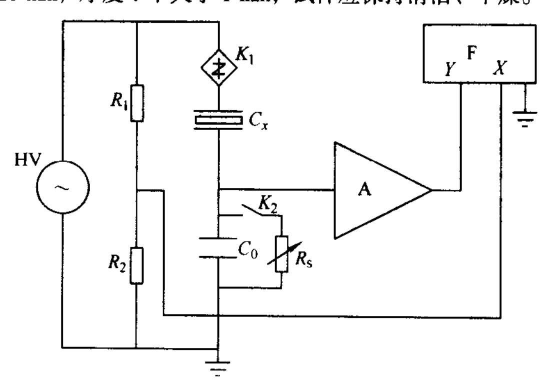


图 4.5-30 准静态电滞回线测量线路原理图

HV—超低频高压源；F—函数记录仪；A—运算放大器；K_1—高压开关；K_2—普通低压开关；C_x—试样；C_0—标准电容器；R_1、R_2—分压电阻；R_s—可调补偿电阻

因为标准电容器的容量 C_0 远大于试样的电容量 C_x，所以高压源输出电压几乎全部加在样品上，因此，X 轴上的电压正比于试样两端的电压，而 C_0 上的电压（即 Y 轴电压）正比于 C_x 的电荷 Q，记录仪上测得的曲线就是试样的极化强度 P 和电场强度 E 的关系曲线，即电滞回线，如图4.5-10所示。

测出样品的电滞回线之后，即可计算该材料的剩余极化强度 P_r 和矫顽场强 E_c，计算公式如下

$$P_r = \frac{Q}{A} = \frac{C_0 V_y}{A} = \frac{C_0 S_y r_y}{A} \tag{4.5-56}$$

$$E_c = \frac{V_x}{t} = \frac{S_x r_x d}{t} \tag{4.5-57}$$

式中，Q 为电压为零时之总电荷，C；C_0 为标准电容器的电容量，F；V_y 为从原点至 $E=0$ 处之 y 轴电压，V；S_y 为函数记录仪的 y 轴灵敏度，V/m；r_y 为从原点到 $E=0$ 处之 y 轴读数，m；A 为试样面积，m^2；V_x 为样品两端电压，V；S_x 为函数记录仪的 X 轴灵敏度，V/m；r_x 为从原点到 $P=0$ 处的 X 轴读数，m；d 为高压源的输出分压比；t 为试样厚度，m。

若要测量某铁电材料的自发极化强度 P_s，可将测得的电滞回线的线性部分外推（或做切线）与 y 轴（极化强度 P 轴）交于 P_s 点，此点的读数便是自发极化强度。

5.1.2 居里温度 T_c 的测试

在居里温度 T_c 处，铁电压电材料的许多物理性质，如介电常数、热容量、线膨胀系数等都将发生突变，因此，只要测定这种突变点对应的温度就能确定铁电压电材料的居里温度。测定居里温度 T_c 的方法很多，有自动导纳测量仪法、相变仪测量法、传输线测量法及电滞回线突变法等。下面介绍自动导纳测量仪法。

用自动导纳测量仪测量居里温度时，在测量频率一定的情况下，只要测量电纳随温度的变化曲线，就能得到介电常数随温度 T 的变化曲线，即 ε-T 曲线，从而找出介电常数突变点来确定居里温度，其测量原理图如图4.5-31所示（GB/T 3389.3—2001）。要求自动导纳测量仪的输出频率变动度不大于±0.5%，电压变动度不大于±1%。xy 函数仪的

指示精度1%，热电偶误差不大于±1%，电炉炉膛内温度均匀可调。

试样采用薄片试样，在两个主平面上全部被覆上金属层作为电极，不进行极化处理，试样保持清洁、干燥。试样置于炉膛内，热电偶在电炉中放置的位置应能较真实地反映试样的温度。

测量时按图4.5-31连接好线路，调节自动导纳测量仪的频率至一定值（1~10 kHz），而后维持其频率不变，电炉缓慢升温（或降温），在 xy 函数记录仪上读出电纳随温度变化曲线的峰值，此峰值对应的温度即为该材料的居里温度。若曲线中出现一个以上的峰值，它们对应的温度均为相变温度，最高的相变温度为居里温度。

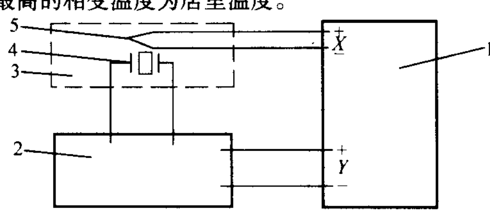


图4.5-31　自动导纳测量仪法测试线路方框图

1—XY函数记录仪；2—自动导纳测量仪；3—电炉；4—试样；5—热电偶

5.1.3　热释电系数的测试

热释电系数可用静态法、动态法和积分电荷法测试，其中积分电荷法得到广泛应用。图4.5-32为积分电荷法测试原理图（GB/T 3389.8—1986）。该方法通过测量在电容器上积累的热释电电荷，测定剩余极化随温度的变化。使用静电计测得积分电容两端电压，输出至函数记录仪Y端，由于积分电容值远大于试样电容值，其两端的电压变化正比于试样剩余极化的变化。同时，用X端记录试样温度变化，可得到热释电电荷 Q 随温度 T 变化的曲线，微分该曲线，就可得到热释电系数

$$p_m = \frac{dQ}{dT} \tag{4.5-58}$$

测试设备的加热油槽由铜制成，外壳接地以屏蔽外来信号的干扰，内盛绝缘油，绝缘油应该浸没试样架和测温热电偶，外加保温材料。热电偶的工作温度范围为室温至85℃，温差电动势大者为宜。积分电容视试样电容大小及热释电系数大小而定，一般为10 μF。直流电阻不小于 10^9 Ω。静电计输入阻抗不小于 10^{10} Ω。函数记录仪的相对误差小于或等于1%。整个系统放电时间常数不小于 4×10^3 s，相对于采用10 μF积分电容而言系统总电阻大于 5×10^8 Ω。试样要求全电极极化试样，电阻 R 不小于 10^9 Ω，其尺寸为：面积1 cm²，厚度 t 不小于0.5 mm。

测量时按图4.5-32接好线路，将经清洁干燥处理的试样置于样品架上，浸没于绝缘油中，试样与热电偶应尽可能

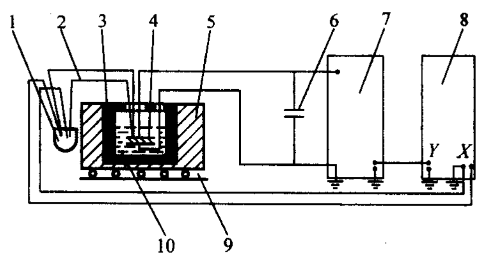


图4.5-32　积分电荷法热释电系数测试原理图

1—冰点；2—测温热电偶；3—屏蔽温度室；4—被测试样；5—绝缘保护层；6—积分电容；7—静电计；8—函数记录仪；9—加热器；10—绝缘油

接近。对油槽加温，使之按一定速率升温，并进行记录。然后，从所得 Q-T 曲线，求取所需温度点的曲线斜率，即为该温度的热释电系数。

热释电系数的计算可采用下式

$$p_m = \frac{C}{A} \times \frac{dV}{dT} = \frac{C}{A} \times \frac{\Delta V}{\Delta T} \tag{4.5-59}$$

式中，p_m 为热释电系数，C/（℃·m²）；C 为积分电容值，F；A 为试样面积，m²；ΔT 为温度变化值，℃；ΔV 为对应于 ΔT 的积分电容两端电压变化值，V。

5.2　压电振子参数的测量

机械品质因数 Q_m 和机电耦合系数 K 是描述压电振子的两个主要参数。Q_m 表征压电体谐振时，因克服内摩擦而消耗的能量。机电耦合系数 K 是衡量压电性强弱的重要物理量，设计器件时，它是决定带宽的重要因素。机电耦合系数虽然是无量纲的物理量，但是由于压电振子机械能取决于振子的形状和振动模式，不同的振动模式将有相应的机电耦合系数。压电陶瓷（8 mm）和纤锌矿（6 mm）的基本耦合系数共有五个，即平面耦合系数 K_p、横向耦合系数 K_{31}、纵向耦合系数 K_{33}、厚度振动机电耦合系数 K_t 和厚度切变振动机电耦合系数 K_{15} 等。其它的性能常数也取决于相应的振动模式。下面将仅以圆片厚度伸缩振动模式为例说明测试方法。

5.2.1　测试原理

在电学短路条件下，自由振动的厚度伸缩模压电振子的频率方程为

$$\mathrm{tg}X = X/k_t^2 \tag{4.5-60}$$

式中，k_t 为厚度伸缩振动机电耦合系数，无单位数；X 为归一化频率，无单位数。

$$X = \frac{\omega t}{V_t^D} = \frac{\pi}{2} \times \frac{f_{si}}{f_p} \tag{4.5-61}$$

式中，ω为角频率（ω=2πf），rad/s；t为振子厚度，m；V_t^D 为厚向声速，m/s；f_{si} 为基频或泛音频率（i=1，3，5，7），Hz；f_p 为基波并联谐振频率，Hz。

解（4.5-60）式超越方程可知，通过泛音比 f_{si}/f_{sl} 可以确定振子的厚度伸缩振动机电耦合系数 k_t 及其它相关参数。泛音比 f_{si}/f_{sl} 与耦合系数 k_t 的对应关系、泛音频率与基波并联谐振频率之比 f_{si}/f_p 与耦合系数 k_t 的对应关系见 *GB/T* 3389.5—1995。

测量基频和泛音频率后，由计算泛音比 f_{si}/f_{sl} 查表确定耦合系数 k_t，并计算振子的其它材料参数。对薄圆片振子的厚度伸缩振动来说，试样有限尺寸的影响，主要是径向模高次谐波使厚度伸缩振动模的并联谐振频率模糊不清，虽然厚度伸缩振动模基频和泛音频率也受到干扰，但和其邻近的径向模高次谐波相比，厚度模基频和泛音频率 f_{si} 的谐振阻抗最小，响应最大，可以用动态传输法测量。

5.2.2　测试设备与测试方法

测试电路法可分恒电压和恒电流两种测量电路。恒电压测量电路如图4.5-33所示。图中分压电阻 R_i 的阻值与信号发生器的输出阻抗相匹配。一般取 $R_{T1}=R_{T2}$，终端电阻 R_{T2} 的取值应与试样的动态电阻 R_1 相应，参考值为5.1 Ω。A—B间的分布电容 C_{AB} 远低于试样的自由电容 C^T，分布电容 C_{T1}、C_{T2} 的电抗应满足：$1/\omega C_{T1} \gg R_{T1}$，$1/\omega C_{T2} \gg R_{T2}$。

恒流源传输测试线路如图4.5-34所示。图中匹配电阻 R_{T3} 阻值与信号发生器的输出阻抗相匹配，限流电阻 R_{T4} 的取值应远大于试样的动态电阻 R_1，参考值为1 kΩ。A—B间的分布电容 C_{AB} 远低于试样的自由电容 C^T。

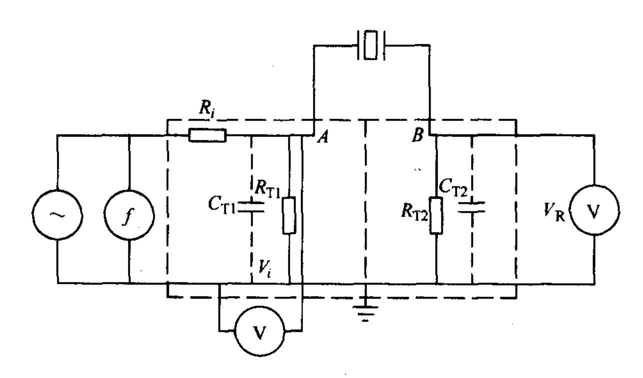


图 4.5-33　恒压源传输测试线路

㊀—信号发生器；-|□|-—试样；ⓕ—数字频率计；
Ⓥ—高频电压表；R_i—分压电阻；R_{T1}—分压电阻；
R_{T2}—终端电阻；C_{T1}、C_{T2}—分布电容

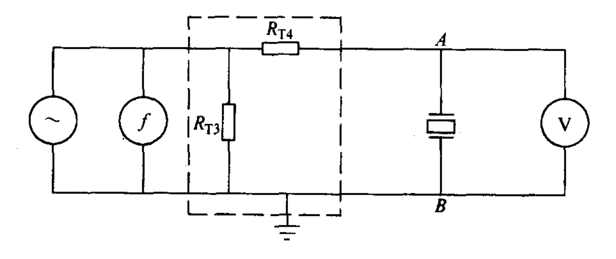


图 4.5-34　恒流源传输测试线路

㊀—信号发生器；ⓕ—数字频率计；Ⓥ—高频电压表；
-|□|-—试样；R_{T3}—匹配电阻；R_{T4}—限流电阻

要求信号发生器的频率瞬时稳定度高于待测频率的准确度，输出波形为正弦波。谐波失真抑制大于 30 dB。频率计的测试误差小于 ±1 Hz，输入阻抗远大于信号发生器输出阻抗，且不影响信号发生器输出电平。

电压表的输入阻抗大于 1 MΩ，输入电容不大于 40 pF，频率范围高于待测频率，灵敏度高。

屏蔽盒与各仪表连接用短屏蔽线，屏蔽盒应妥善接地，接插件采用通用高频插头。试样支架夹持力要小，并保证夹具与试样电极面接触良好，接触点的直径为 $\phi0.3\sim1$ mm，夹持点要求夹在试样电极面上接近圆边外，如 $\phi20\times2$ mm 推荐试样夹持点距圆边 2 mm 左右。支架应绝缘良好。

试样支架示意图见图 4.5-35。试样径向固定，有利于厚度方向伸缩振动自由。用弹性铜电极接触试样电极面上接近

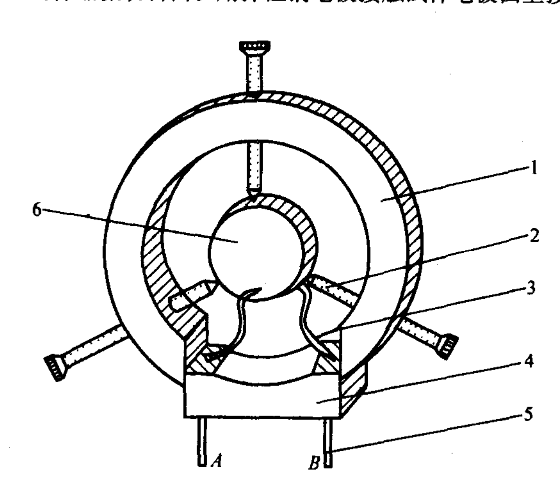


图 4.5-35　标准推荐的专用试样支架示意图

1—圆形胶木支架框；2—试样径向固定的夹紧螺栓；
3—铜弹簧电极，3 与 5 相连；4—胶木支架座；
5—接入测试线路的支架插头；6—被测试样，电极面与 3 接触

圆边处，压力小且接触良好。

试样为薄圆片，两主平面不平行度不大于厚度公差的一半，在两主平面上全部被覆金属层作为电极，沿厚度方向进行极化处理。试样直径 d 与厚度 t 之比应满足单纯厚度振动模式的要求，根据不同瓷料，选择一定的试样尺寸比，直径 d 和厚度 t 之比 d/t 为 6～12。推荐试样尺寸为 $\phi20$ mm × 2 mm。

测试前试样应保持清洁干燥，根据不同瓷料要求，极化后存放一定时间，并在规定的环境下放置二小时后进行测试。正常试验环境为大气条件，温度为 20～30℃，相对湿度 45%～75%，气压 86～106 kPa。仲裁试验环境为标准大气条件，温度 25±1℃，相对湿度 48%～52%，气压 86～106 kPa。

试样两端测试电场 E 的要求为：①测电容 $E\leqslant5$ V/mm；②测试频率及动态电阻 $E\leqslant30$ mV/mm。

测试方法如下。

1）基频 f_{s1} 的测量　被测试样置于试样支架，接入恒压测试线路（图 4.5-33）或恒流测试线路（图 4.5-34），调整信号发生器输出电压，保持试样两电极间的测试电场符合规定，在相应于试样厚度振动基波附近频段内，调节信号发生器频率，使终端电压表指示最大（恒流测试线路终端电压表指示值最小）。此响应最大的频率即为试样的厚度伸缩振动基频 f_{s1}。

2）泛音频率 f_{s3}、f_{s5}、f_{s7} 的测量　测量基频 f_{s1} 后在规定的测试电场范围内，分别在相应于试样厚度振动三、五、七次谐波附近频段内，继续调节信号发生器频率，使恒压测试线路（图 4.5-33）终端电压表指示值最大（恒流测试线路（图 4.5-34）终端电压表指示值最小），依次得到试样厚度伸缩振动模三、五、七次泛音串联谐振频率 f_{s3}、f_{s5}、f_{s7}。

3）动态电阻 R_1 的测量　用恒压测试线路测量试样厚度振动基频 f_{s1} 时，由电压表读出在基频 f_{s1} 频率下输入电压 V_i 和终端输出电压 V_R，按公式（4.5-62）计算基频 f_{s1} 的谐振阻抗，在一级近似下，此即为试样动态电阻 R_1。

$$R_1=\frac{V_i-V_R}{V_R}\times R_{T2} \tag{4.5-62}$$

式中，R_1 为动态电阻，Ω；V_i 为恒压测试线路输入电压，V；V_R 为恒压测试线路终端输出电压，V；R_{T2} 为恒压测试线路终端电阻，Ω。

4）自由电容 C^T 的测量　用测量误差不大于 ±1% 的电容电桥在 1 kHz 频率下测量试样自由电容 C^T。

5）试样尺寸的测量　用精度为 0.01 mm 的量具测量试样直径 d，厚度 t。

5.2.3　材料参数计算

1）厚度伸缩振动机电耦合系数 k_t　测得试样基频 f_{s1} 和试样泛音频率 f_{s3}、f_{s5}、f_{s7} 后，分别计算泛音与基频之比 f_{s3}/f_{s1}；f_{s5}/f_{s1}；f_{s7}/f_{s1}，查表（GB/T 3389.5—1995）得相应的耦合系数。一般情况下，一个泛音比即可得到耦合系数 k_t，测量和计算同一试样的三个泛音比分别得到三个 k_t 值取其平均值，可提高和保证测量与计算结果的精度。

2）试样基波并联谐振频率 f_p 的计算　由试样基频 f_{s1}，试样泛音频率 f_{s3}、f_{s5}、f_{s7} 和耦合系数 k_t 值查表（GB/T 3389.5—1995）得到相应的 f_{si}/f_p 值。由试样基频和泛音频率 f_{s1}、f_{s3}、f_{s5}、f_{s7} 与其相对应的 f_{si}/f_p 值，分别计算得到四个并联谐振频率值，取其平均值，此即为试样基波并联谐振频率 f_p。

3）厚度伸缩振动频率常数 N_t　由试样厚度 t，试样并联谐振频率 f_p，按式（4.5-63）计算频率常数 N_t

$$N_t=f_p t \tag{4.5-63}$$

式中，N_t 为厚度伸缩振动频率常数，Hz·m；f_p 为基波并联

谐振频率，Hz；t 为试样厚度，m。

4）厚向声速 V_t^D　由试样基波并联谐振频率 f_p，试样厚度 t 按式（4.5-64）计算厚向声速 V_t^D

$$V_t^D = 2f_p t \tag{4.5-64}$$

式中，V_t^D 为厚向声速，m/s；f_p 为基波并联谐振频率，Hz；t 为试样厚度，m。

5）厚度伸缩振动机械品质因数 Q_m　由试样基频 f_{s1}，试样基频动态电阻 R_1，试样自由电容 C^T 和试样并联谐振频率 f_p，按式（4.5-65）计算机械品质因数 Q_m

$$Q_m = \frac{f_p^2}{2\pi f_{s1} C^T R_1 \ (f_p^2 - f_{s1}^2)} \tag{4.5-65}$$

式中，Q_m 为厚度伸缩振动机械品质因数；f_{s1} 为厚度伸缩振动基频，Hz；f_p 为厚度伸缩振动基波并联谐振频率，Hz；R_1 为动态电阻，Ω；C^T 为自由电容，F。

6）自由相对介电常数 ε_{r3}^T　由试样自由电容 C^T，试样直径 d，厚度 t，按公式（4.5-66）计算相对介电常数 ε_{r3}^T

$$\varepsilon_{r3}^T = \frac{4C^T t}{\pi d^2 \varepsilon_0} \tag{4.5-66}$$

式中，ε_{r3}^T 为自由相对介电常数，$\varepsilon_{r3}^T = \varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$；$C^T$ 为试样自由电容，F；t 为试样厚度，m；d 为试样直径，m；ε_0 为真空介电常数，$\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12}$ F/m。

7）受夹相对介电常数 ε_{r3}^S　由耦合系数 k_t，自由相对介电常数 ε_{r3}^T，按式（4.5-67）计算受夹相对介电常数 ε_{r3}^S

$$\varepsilon_{r3}^S = (1-k_t^2)\varepsilon_{r3}^T \tag{4.5-67}$$

式中，ε_{r3}^S 为受夹相对介电常数，$\varepsilon_{r3}^S = \varepsilon_{33}^S/\varepsilon_0$；$k_t$ 为厚度伸缩振动机电耦合系数；ε_{r3}^T 为自由相对介电常数。

8）开路弹性刚度常数 C_{33}^D　由试样体积密度 ρ，试样厚度 t 和并联谐振频率 f_p，按式（4.5-68）计算刚度常数 C_{33}^D

$$C_{33}^D = 4\rho \ (f_p t)^2 \tag{4.5-68}$$

式中，C_{33}^D 为开路弹性刚度常数，N/m；ρ 为试样体积密度，kg/m³；f_p 为基波并联谐振频率，Hz；t 为试样厚度，m。

9）压电应力常数 e_{33}　由耦合系数 k_t，受夹相对介电常数 ε_{r3}^S，弹性刚度常数 C_{33}^D，按公式（4.5-69）计算压电应力常数 e_{33}

$$e_{33} = \frac{k_t}{\sqrt{\varepsilon_{r3}^S C_{33}^D \varepsilon_0}} \tag{4.5-69}$$

式中，e_{33} 为压电应力常数，N/V·m 或 C/m²；k_t 为厚度伸缩振动机电耦合系数；ε_{r3}^S 为受夹相对介电常数；C_{33}^D 为开路弹性刚度常数，N/m；ε_0 为真空介电常数，$\varepsilon_0 = 8.85\times10^{-12}$ F/m。

5.3 压电常数的测量

由压电方程知，压电材料常数有介电常数 ε_{ij}^T、ε_{ij}^S，介电隔离率 β_{ij}^T，β_{ij}^S，弹性柔顺系数 s_{ij}^E、s_{ij}^D，弹性刚度常数 c_{ij}^D 和 c_{ij}^E，以及压电应变常数 d，压电电压常数 g、压电应力常数 e 和压电劲度常数 h 等。不同常数需采用不同的振子模式，各种常数的测量方法也就完全不同，因此，本部分无法包揽这些众多常数的测试方法，下面仅以常用到的纵向压电应变常数 d_{33} 的准静态测试（GB/T 11309—1989）为例给出压电材料常数测试的基本概念。

5.3.1 测试原理

准静态法的测试原理是依据正压电效应，在压电振子上施加一个频率远低于振子谐振频率的低频交变力，产生交变电荷。

当振子在没有外电场作用，满足电学短路边界条件，只沿平行于极化方向受力时，压电方程可简化为

$$D_3 = d_{33} T_3$$

即

$$d_{33} = \frac{D_3}{T_3} = \frac{Q}{F} \tag{4.5-70}$$

式中，D_3 为电位移分量，C/m²；T_3 为纵向应力，N/m²；d_{33} 为纵向压电应变常数，C/N 或 m/V；Q 为振子释放的压电电荷，C；F 为纵向低频交变力，N。

如果将一被测振子与一已知的比较振子在力学上串联，通过一施力装置内的电磁驱动器产生低频交变力并施加到上述振子（见图 4.5-36），则被测振子所释放的压电电荷 Q_1 在其并联电容器 C_1 上建立起电压 V_1；而比较振子所释放的压电电荷 Q_2 在 C_2 上建立起电压 V_2。由式（4.5-70）可得到

$$\left.\begin{aligned} d_{33}^{(1)} &= \frac{C_1 V_1}{F} \\ d_{33}^{(2)} &= \frac{C_2 V_2}{F} \end{aligned}\right\} \tag{4.5-71}$$

式中，$C_1 = C_2 > 100C^T$（振子自由电容）。

式（4.5-71）可进一步化为

$$d_{33}^{(1)} = \frac{V_1}{V_2} d_{33}^{(2)} \tag{4.5-72}$$

式（4.5-72）中比较振子的 $d_{33}^{(2)}$ 值是给定的，V_1 和 V_2 可测定，即可求得被测振子的 $d_{33}^{(1)}$ 值。如果将 V_1 和 V_2 经过电子线路处理后，就可直接得到被测振子的纵向压电应变常数 d_{33} 的准静态值和极性。

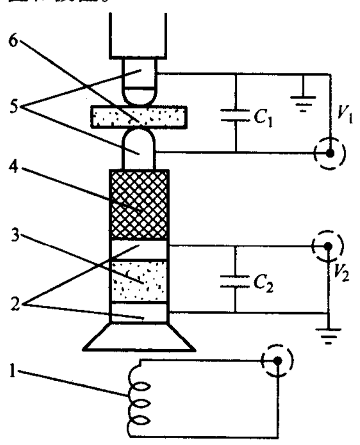


图 4.5-36　准静态法测试原理图

1—电磁驱动器；2—比较振子上、下电极；3—比较振子；4—绝缘柱；5—上、下测试探头；6—被测振子；C_1—被测振子并联电容；C_2—比较振子并联电容；V_1—被测输出电压；V_2—比较输出电压

5.3.2 测试条件与测试方法

准静态 d_{33} 测试设备的测量范围在（10～1 000）$\times10^{-12}$ C/N，在整个测量范围内测量精度优于（±2%±1 个数字）。交变力频率范围：20～200 Hz；交变力幅率范围：0.1～0.4 N。

要求在试样的两个主平面上被覆金属层作为电极，沿厚度方向进行极化处理。一般情况下试样质量小于 100 g，试样电容小于 0.01 μF，形状不限。推荐仲裁试样尺寸：$\phi10\times5$ mm。

试样应保持清洁、干燥，根据不同瓷料要求，极化后存放一定时间，并在规定的环境条件放置 2 h 后进行测试。一般测试频率为 100 Hz。

测试设备，试样按条件准备好后开始测试。首先，仪器接通电源，预热、调零后，将被测试样置于探头之间，选择适当的静压力，数字表显示的稳定读数就是该试样的准静态 d_{33} 值，读数前面的符号即试样上电极面或下电极面施加压应力时的极性。

编写：李　强（福州大学）



参考文献

1 关振铎，张中太，焦金生编著．无机材料物理性能．北京：清华大学出版社，1992
2 王从曾主编．材料性能学．北京：北京工业大学出版社，2001
3 陈楷主编．陶瓷材料物理性能．北京：中国建筑工业出版社，1980
4 奚同庚编著．无机材料热物性学．上海：上海科学技术出版社，1981
5 李余增编．热分析．北京：清华大学出版社，1987
6 陈镜泓，李传儒编著．热分析及其应用．北京：科学出版社，1985
7 陈则韶，葛新石，顾毓沁编著．量热技术和热物性测定．合肥：中国科学技术大学出版社，1990
8 胡英，吕瑞东，刘国杰，陆曜南编．物理化学：上册．北京：高等教育出版社，1979
9 宋学孟主编．金属物理性能分析．北京：机械工业出版社，1989
10 徐京娟，邓志煜，张同俊编．金属物理性能分析．上海：上海科学技术出版社，1987
11 中国金属学会，中国有色金属学会编．金属物理性能手册（1）：金属物理性能及测试方法．北京：冶金工业出版社，1987
12 曾汉民主编．高技术新材料要览．北京：中国科学技术出版社，1993
13 谭延昌．金属材料物理性能测量及研究方法．北京：冶金工业出版社，1989
14 熊兆贤．材料物理导论．北京：科学出版社，2001
15 黄昆原著．韩汝琦改编．固体物理学．北京：高等教育出版社，1988
16 陈鹏万主编．大学物理手册．济南：山东科学技术出版社，1985
17 冯端，师昌绪，刘治国主编．材料科学导论．北京：化学工业出版社，2002
18 张世远，路权，薛荣华，都有为编著．磁性材料基础．北京：科学出版社，1988
19 周寿曾，董清飞著．超强永磁体－稀土铁系永磁材料．第2版．北京：冶金工业出版社，2004
20 福熹等著．光学玻璃：下册．第2版．北京：科学出版社，1985
21 （日）作花济夫．玻璃手册．北京：中国建筑工业出版社，1985
22 南京玻璃纤维研究设计院，玻璃测试技术编写组．玻璃测试技术．北京：中国建筑工业出版社，1987
23 卢寿楠编．光学名词典．北京：国防工业出版社，1988
24 何圣静编．物理实验手册．北京：机械工业出版社，1989
25 干福熹主编．现代玻璃科学技术：下册．上海：上海科学技术出版社，1990
26 李世普主编．特种陶瓷工艺学．武汉：武汉工业大学出版社，1991
27 王承遇主编．日用玻璃．武汉：武汉工业大学出版社，1996
28 计量测试技术手册编辑委员会．计量测试技术手册：第10卷，光学．北京：中国计量出版社，1997
29 熊家林，贡长生，张克立主编．无机精细化学品的制备和应用．北京：化学工业出版社，1999
30 西北轻工业学院主编．玻璃工艺学．北京：中国轻工业出版社，1982
31 章志鸣，沈元华，陈惠芬编．光学．第2版．北京：高等教育出版社，2000
32 （法）扎齐斯基著．材料科学与技术丛书：第9卷，玻璃与非晶态材料．干福熹等译．北京：科学出版社，2001
33 伍洪标主编．无机非金属材料实验．北京：化学工业出版社，2002
34 朱敏主编．功能材料．北京：机械工业出版社，2002
35 殷景华等主编．功能材料概论．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2002
36 周馨我主编．功能材料学．北京：北京理工大学出版社，2002
37 曹俊卿主编．工程光学基础．北京：中国计量出版社，2003
38 汪相编著．晶体光学．南京：南京大学出版社，2003
39 邱成军，王元化．王义杰主编．材料物理性能．哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，2003
40 师昌绪等主编．材料科学与工程手册．北京：化学工业出版社，2004
41 李启甲主编．功能玻璃．北京：化学工业出版社，2004
42 张克从，王希敏编著．非线性光学晶体材料科学．第2版．北京：科学出版社，2005
43 贾振红，周骏．三阶极化率测量方法的比较研究．新疆大学学报，1997，14（3）：48～52
44 贾振红，周骏等．用BOXCARS结构的简并四波混频法和三次谐波法测量叶绿素有机聚合物的三阶极化率．新疆大学学报，1999，16（1）：54～56
45 任军江等．非线性光学玻璃研究进展．建筑材料学报，2000，3（4）：355～358
46 顾少轩等．非线性光学玻璃材料的研究进展．国外建材科技，2001，22（4）：7～10
47 江涛．非线性光学玻璃的原理和应用．激光与光电子学进展，2001，38（6）：7～11
48 王学锋等．三阶非线性光学玻璃研究进展．材料导报，2003，17（1）：27～29
49 王学锋等．二阶非线性光学玻璃的研究进展．材料科学与工程学报，2003，21（1）：147～152
50 刘思敏等．测量光折变非线性参量动态行为的一种新方法．物理学报，2004，53（6）：1735～1741
51 向卫东，王承遇等．非线性光学玻璃材料的研究进展．玻璃与搪瓷，1994，22（6）：27～34
52 M.V. 斯温主编．陶瓷的结构与性能．见R.W. 卡恩，P. 哈森，E.J. 克雷默主编．材料科学与技术丛书：第11卷．郭景坤等译．北京：科学出版社，1998
53 黄泽铣主编．功能材料及其应用手册．北京：机械工业出版社，1991
54 刘梅冬，许毓春．压电铁电材料与器件．广州：华南理工大学出版社，1990
55 孙慷，张福学．压电学：上册．北京：国防工业出版社，1984



56　张福学，王丽坤．现代压电学：中．北京：科学出版社，2002

57　M.E. 莱因斯，A.M. 格拉斯著．铁电体及有关材料的原理和应用．钟维烈译．北京：科学出版社，1989

58　杨嘉祥，池晓春编．电工电子材料物性理论．北京：机械工业出版社，1996

59　P. 哈森主编．材料的相变．见 R.W. 卡恩，P. 哈森，E.J. 克雷默主编．材料科学与技丛书：第5卷．刘治国等译．北京：科学出版社，1998

60　钟维烈．铁电物理学．北京：科学出版社，1996

61　许煜寰等编．铁电与压电材料．北京：科学出版社，1978

62　田莳．功能材料．北京：北京航空航天大学出版社，1995

63　李远，秦自楷，周志刚．压电与铁电材料的测量．北京：科学出版社，1984



第5篇

材料力学性能测试

主 编 陈文哲 陈运远 杨晓华

编 写 杨晓华

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第 1 章　材料拉伸试验

1　拉伸试验

1.1　拉伸试样

材料常温拉伸试验一般用圆柱试样或板状试样，有些特殊形状的材料，国标 GB/T 228—2002 都给出了具体的要求，例如，薄板（带）及管材、线材的拉伸试样。无论哪种试样，其结构形式对试样形状、尺寸和加工精度均有一定要求。一般拉伸试样包括三个部分：工作部分、过渡部分和夹持部分，见图 5.1-1，有关具体要求参阅国标 GB/T 228—2002《金属材料室温拉伸试验方法》。

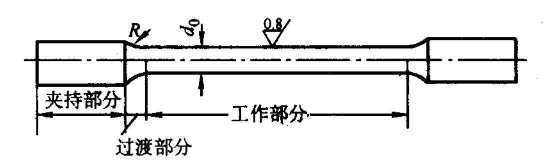


图 5.1-1　拉伸试样

我国国标 GB/T 228—2002 中规定有两种比例试样：长形试样 $L_0 = 11.3\sqrt{S_0}$ 及短形试样 $L_0 = 5.65\sqrt{S_0}$。由于试样的标距长度 L_0 和其截面积 S_0 对伸长率 A 影响很大，为准确测定材料的伸长率，必须规定 L_0 的尺寸。试样拉断后，标距内的绝对伸长 $\Delta L_k = L_1 - L_0$，由均匀伸长 ΔL_B 和缩颈处的局部伸长 ΔL_U 两部分组成（见图 5.1-2）。即

$$\Delta L_k = \Delta L_B + \Delta L_U \tag{5.1-1}$$

试验研究结果证明：试样均匀伸长与原始标距长度成正比，即

$$\Delta L_B = \beta L_0 \tag{5.1-2}$$

试样缩颈处的局部伸长与原始横截面积的开方成正比，即

$$\Delta L_U = \gamma\sqrt{S_0} \tag{5.1-3}$$

其中 β、γ 均为材料常数，因此试样断后的绝对伸长为

$$\Delta L_k = \beta L_0 + \gamma\sqrt{S_0} = L_0\left(\beta + \gamma\frac{\sqrt{S_0}}{L_0}\right) \tag{5.1-4}$$

$$A = \frac{\Delta L_k}{L_0} = \beta + \gamma\frac{\sqrt{S_0}}{L_0} \tag{5.1-5}$$

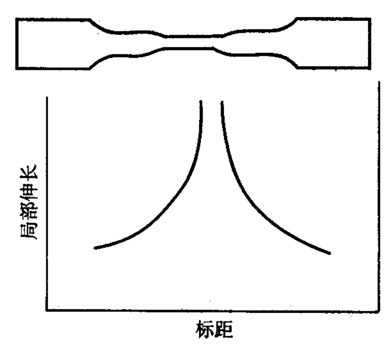


图 5.1-2　沿标距长度上局部伸长率分布示意图

由此可见，伸长率 A 除决定于 β 和 γ 之外，还受试样尺寸的影响，随着 $\frac{\sqrt{S_0}}{L_0}$ 的减小而减小，当 S_0 一定时，L_0 越长，A 越小；L_0 越短，A 越大。

现用同一种状态的同一种材料，制成 S_1、L_1 和 S_2、L_2 的两种不同尺寸的试样，进行拉伸，其伸长率分别为

$$A_1 = \beta + \gamma\frac{\sqrt{S_1}}{L_1} \text{及} A_2 = \beta + \gamma\frac{\sqrt{S_2}}{L_2} \tag{5.1-6}$$

因是同一材料，所以期望它的伸长率相等。因此有 $A_1 = A_2$

$$\text{即}\quad \beta + \gamma\frac{\sqrt{S_1}}{L_1} = \beta + \gamma\frac{\sqrt{S_2}}{L_2}$$

由于同一种材料的 β、γ 相同，可得

$$\frac{\sqrt{S_1}}{L_1} = \frac{\sqrt{S_2}}{L_2} = \frac{\sqrt{S_0}}{L_0} = \cdots = \text{常数} \tag{5.1-7}$$

只有满足式（5.1-7），同一种材料其伸长率才能相等，不同材料的伸长率方可进行比较。即试样必须按比例地增加或者减小其标距长度和截面积。为了参与国际交流和统一性能比较，为此，我国和世界上大多数国家在拉伸试样标准中均对比例常数 $\frac{\sqrt{S_0}}{L_0}$ 有所规定。

GB/T 228—2002 中规定；$\frac{L_0}{\sqrt{S_0}} = 11.3$ 或 5.65，前者为长比例试样，后者为短比例试样。

对圆形试样，当试样直径为 d_0 时，长比例试样的标距为

$$L_0 = 11.3\sqrt{\frac{\pi d_0^2}{4}} \approx 10d_0 \tag{5.1-8}$$

即标距为工作直径 d_0 的 10 倍，并用 $A_{11.3}$ 表示。

对短比例试样

$$L_0 = 5.65\sqrt{S_0} = 5.65\sqrt{\frac{\pi d_0^2}{4}} \approx 5d_0 \tag{5.1-9}$$

即标距为工作直径 d_0 的 5 倍，并用 A 表示。

应该指出，同一材料的 A 和 $A_{11.3}$ 数值是不相等的，因此，不能把 A 和 $A_{11.3}$ 直接进行比较。A 大于 $A_{11.3}$，一般 $A = 1.1A_{11.3} \sim 1.4A_{11.3}$。由于短比例试样可以节省原材料并且加工较方便，故各国标准中都优先选用短试样。

标距长度与原始截面积间不采用上述比例常数的称为非比例试样，非比例试样的尺寸应根据相关标准确定，所测结果不能与 A 和 $A_{11.3}$ 进行比较。

试样尺寸及加工要求以圆形拉伸试样为例，试样平行长度 L_C，应不小于 $L_0 + d_0/2$。仲裁试验时，则应采取 $L_0 + 2d_0$。

平行部分至头部的过渡必须缓和，圆弧半径 r 的大小可按试样各部分尺寸、材质和机械加工工艺而定。对脆性材料，r 应适当加大。

试样头部形状和尺寸应按试样大小、材料特性、试验项目以及试验机夹具的结构进行设计，但需保证轴向拉应力。带头的和不带头的圆形试样，其夹持部分的长度至少应为楔形夹具长度的 3/4。

比例试样的选取：一般应采用短比例试样，即 $L_0 = 5d_0$。

试样示意图及表面加工粗糙度见图 5.1-3。

试样分为带头和不带头的两种，仲裁试验时应采用前者，后者用于不宜或不经机加工而整拉的棒材。



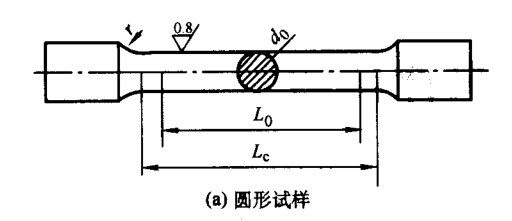


图 5.1-3　拉伸试样的形状及对表面粗糙度的要求

1.2　力－伸长曲线

一般试验机都带有自动记录装置，可把作用在试样上的力和所引起的伸长自动记录下来，给出力－伸长曲线，这种曲线叫做拉伸图或拉伸曲线。

图 5.1-4 是退火低碳钢的拉伸图，图的纵坐标表示试验力，单位是 N，横坐标表示绝对伸长 ΔL，单位是 mm。

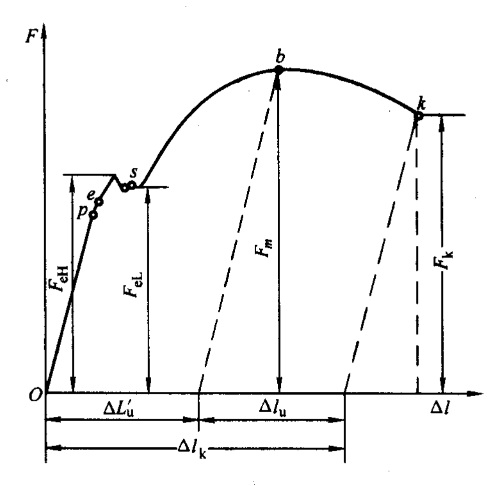


图 5.1-4　低碳钢的拉伸图

从图 5.1-4 可见，试样在拉伸过程中可以分几个阶段。

op——比例伸长阶段。这一阶段的特点是，力与变形成正比，变形完全是弹性的，卸载路线与加载路线一致。

pe——弹性阶段。这个阶段的特点是，力与变形不完全成正比，但变形是弹性的，卸载路线与加载路线一致。

es——屈服阶段。这个阶段特点是，在力不增加或增加很小或略有降低的情况下变形大量产生。变形是不能恢复的，卸载路线与加载路线不一致。

sb——强化阶段。随变形增加，载荷增大，此阶段产生的变形是弹塑性变形，其塑性变形是均匀的。这种随塑性变形增大，变形抗力不断增加的现象叫应变硬化。加卸载路线不一致。

bk——缩颈阶段（局部变形）。力达到最大值 F_b 以后，随变形增大，力下降，产生大量不均匀塑性变形，且集中在缩颈处，卸载和加载路线不一致。

典型材料（例如低碳钢）的受力变形可分为上述 5 个阶段。从理论上讲在这些阶段的衔接处可以定义一些表征材料强度指标的特征点。例如：

比例极限：它表示力与变形比例关系的最大应力点，即图 5.1-4 中的 *p* 点，超过此点，力与变形已不成比例关系。

弹性极限：它表示力与变形成弹性关系的最大应力点，超过此点变形就不可恢复而产生塑性变形。

屈服极限（又称屈服点或物理屈服点）：它表示材料塑性变形开始的强度指标。

抗拉强度：它表示材料对最大均匀塑性变形的抗力，超过此点，便产生大量局部的变形。

应该强调说明的是，有些特征点，虽然物理意义很明确，但是在技术上难以按定义准确测定（例如比例极限、弹性极限等测定受仪器精度的限制）。对多晶体材料，试验结果表明，随测量仪器灵敏度提高，所测极限值变低，这表明常规拉伸试验的拉伸曲线，所谓弹性直线段不一定是真正弹性的，而有微小非比例应变发生，仅为表观弹性直线段而已。因此，世界各国均采用规定一定的非比例延伸率对应的应力，作为规定比例极限和规定弹性极限，在技术上测定它也比较容易实现。显然，这样定义的“规定比例极限”、“规定弹性极限”与屈服强度均属于同一类概念，也就是 $R_{p0.01}$，$R_{p0.05}$ 和 $R_{p0.2}$ 等都是同一类性能，只是规定的非比例延伸率不同而已，本质是一致的，因此具有统一的基础。

工业中使用的材料，多数是没有屈服现象的，其拉伸图见图 5.1-5。

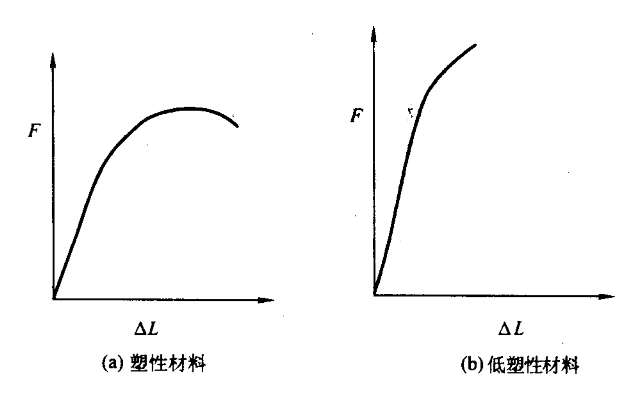


图 5.1-5　塑性材料及低塑性材料的拉伸图

图 5.1-5a 是塑性材料的拉伸图，如退火铝合金、调质处理的合金钢等。图 5.1-5b 是低塑性材料拉伸图，它不仅没有屈服现象，而且也不产生缩颈，最大载荷就是断裂载荷，如球墨铸铁、淬火高碳钢及陶瓷材料等。

综上所述，材料在外力作用下，变形过程一般可分为三个阶段：弹性变形、弹塑性变形和断裂。

1.3　应力－应变曲线

工程应力也称为标称应力，即用试样原始截面积 S_0 去除拉伸载荷 F 所得的商

$$R=\frac{F}{S_0} \tag{5.1-10}$$

工程应变，即以试样的标距长度 L_0 去除绝对伸长 ΔL，得到相对伸长

$$\epsilon=\frac{\Delta L}{L_0} \tag{5.1-11}$$

图 5.1-6 为低碳钢的工程应力－应变曲线，即工程应力－应变图。它与拉伸图形状相似，只是坐标不同。应力－应变曲线的纵坐标表示应力，单位是 MPa，横坐标表示相对伸长，以百分率表示。在应力－应变曲线上，可以直接给出材料的力学性能指标，如屈服强度 R_{eL}、R_{eH}、抗拉强度 R_m、断后伸长率 A。

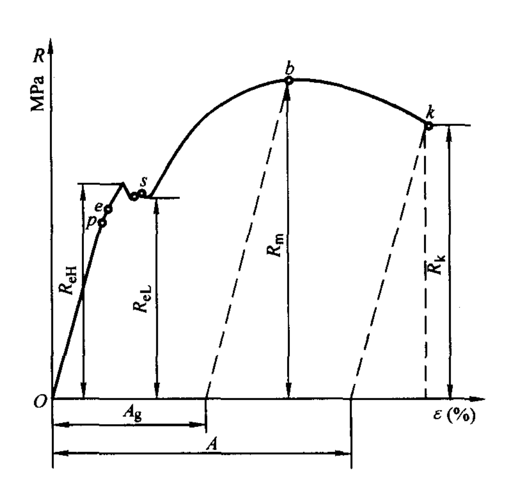


图 5.1-6 低碳钢的应力－应变曲线

1.4 真应力－应变曲线

在拉伸过程中，试样原始截面积 S_0 是逐渐变小的，实际的应力应变是试样的瞬时截面积 S 去除相应的瞬时试验力 F，即

$$\sigma^* = \frac{F}{S} \tag{5.1-12}$$

此处 σ^* 为真应力。

实际的相对伸长，即真应变，应该是瞬时伸长 dL 与瞬时长度 L 之比的积分值，即

$$e = \int_{L_0}^{L} \frac{\mathrm{d}L}{L} = \ln\frac{L}{L_0} \tag{5.1-13}$$

e 为真实相对伸长率，也叫真实应变值。

真实应力－应变曲线见图 5.1-7。

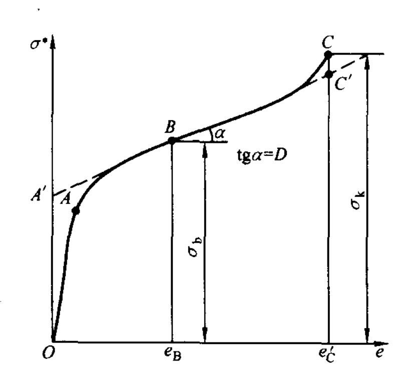


图 5.1-7 真应力－应变曲线

曲线 OA 段是弹性变形部分，AB 段是产生缩颈前的均匀变形部分，它的斜率是 $D = \frac{\mathrm{d}s}{\mathrm{d}e}$为材料的形变强化模数。$D$ 随变形增加而减小。实验证明，均匀变形阶段，在双对数坐标下真实应力－应变曲线是一直线。因此，在直角坐标中可以用 $s = ke^n$ 表示，式中 n 称为应变硬化指数，k 为强度系数。它可以表征在均匀变形阶段材料的形变强化能力。B 点以后，开始产生缩颈，BC 段是局部变形部分，它的斜率 D 为一常数，表示形变强化趋势稳定。曲线最后一段上翘现象，是属于缩颈发展到一定程度后，因三向应力不利于变形而造成的。

2 材料的弹性变形及其性能指标

材料在外力作用下产生形状尺寸变化叫做变形。外力去除后变形能恢复的称为弹性变形。单向拉伸应力状态下材料的弹性变形与应力的关系为胡克定律

$$\varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E} \tag{5.1-14}$$

$$\varepsilon_x = \varepsilon_z = -\mu\varepsilon_y = -\mu\frac{\sigma_y}{E} \tag{5.1-15}$$

式中，ε_y 为纵向拉伸应变；ε_x 与 ε_z 为横向收缩应变；E 为弹性模量，MPa；μ 为泊松比；σ_y 为拉应力，MPa。

在拉伸试验过程的弹性阶段，可以测定材料的两项弹性性能指标，即弹性模量和泊松比。所采用的试验标准为 GB/T 8653～1988《金属杨氏模量、弦线模量、切线模量和泊松比试验方法（静态法）》。对于拉伸试验记录曲线有弹性直线段的材料，测定拉伸杨氏模量；没有直线段的材料，可以测定其条件模量（切线模量和弦线模量）。测定弹性模量时，一般选用圆形或矩形截面试样，如果要测定泊松比，为了增大横向变形测量的标距，应优先选用矩形截面试样。此外，试验机要满足 1 级精度要求；引伸计要满足 1 级精度要求。

2.1 弹性模量

（1）弹性模量的测定

1）图解法 拉伸试验时，用记录仪器记录力-变形曲线，见图 5.1-8。

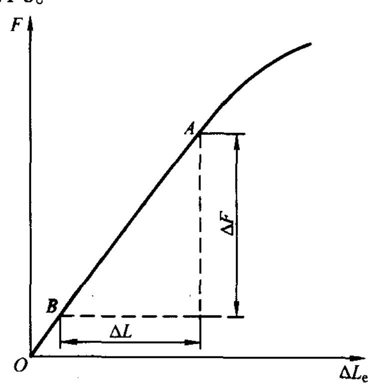


图 5.1-8 图解法测定拉伸弹性模量

绘制曲线时，力轴比例的选择应使轴向力－轴向变形曲线的弹性直线段的高度超过力轴量程的 3/5 以上。变形放大倍数的选择应使轴向力－轴向变形曲线的弹性直线段与力轴的夹角不小于 40°为宜。根据拉伸曲线图选定弹性直线段，在直线段上取相距尽量远的 A、B 两点之间的轴向力增量和相对应的变形增量。然后，按式（5.1-16）计算拉伸弹性模量。

$$E = \frac{\Delta F/S_0}{\Delta L/L_e} \tag{5.1-16}$$

式中，ΔF 为 A、B 间的力值增量，kN；S_0 为试样的原始截面积，mm²；ΔL 为 A、B 间的轴向引伸计变形增量，mm；L_e 为引伸计标距，mm。

A、B 间的距离可以借助于直尺将弹性直线段延长，在相距较远的两点之间读取轴向力增量和相应的变形增量。

2）逐级加力法 逐级加力法测定拉伸弹性模量时，不需要记录力－变形曲线，只要求用精度高的引伸计。试验时，在弹性范围至少读取 8 对轴向力和相应的轴向变形数据对。然后，按线性回归方法（最小二乘法）计算拉伸弹性模量。将数据对拟合成轴向应力－轴向应变直线，拟合直线的斜率即为弹性模量，按式（5.1-17）计算。

$$E = \frac{\sum(\varepsilon_1\sigma) - k\bar{\varepsilon}_1\bar{\sigma}}{\sum\varepsilon_1^2 - k\bar{\varepsilon}_2} \tag{5.1-17}$$

式中，$\varepsilon_1 = \frac{\Delta L}{L_e}$



$$\bar{\varepsilon}_t = \frac{\sum \varepsilon_t}{k}$$

$$\sigma = \frac{F}{S_0}$$

$$\bar{\sigma} = \frac{\sum \sigma}{k}$$

（2）弦线模量和切线模量的测定

对于呈非线弹性状态的金属材料，应采用图解法或逐级施力法测定其弦线模量或切线模量。当采用图解法测定时，在绘制的力－变形曲线上，通过与所规定的上、下两应力点（如规定非比例延伸强度 $R_{P0.2}$ 的10%和50%两应力点）或两应变点相对应的 A、B 两点画弦经线，见图5.1-9，在此弦线上读取力增量和相应的变形增量，按式（5.1-18）计算弦线模量 E_{ch}。而切线模量的测定也是在力－变形曲线上，通过规定应力或应变值对应的 R 点作曲线的切线，见图5.1-10，在此切线上读取相距尽量远的 A、B 之间的力增量和相应的变形增量，按式（5.1-19）计算切线模量 E_{tan}。

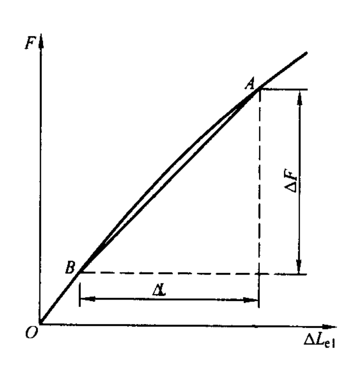


图5.1-9　图解法测定弦线模量

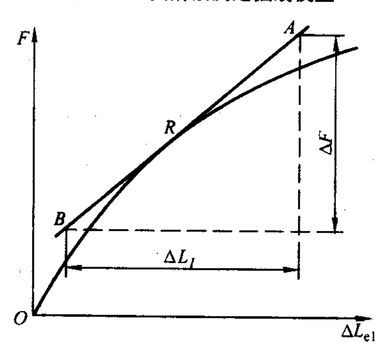


图5.1-10　图解法测定切线模量

绘制上述曲线时，力轴比例的选择应使轴向力－轴向变形曲线的弹性直线段的高度超过力轴量程的3/5以上。变形放大倍数的选择应使轴向力－轴向变形曲线的弹性直线段与力轴的夹角不小于40°为宜。

$$E_{ch} = (\Delta F/S_0)/(\Delta L_l/L_{el}) \qquad (5.1\text{-}18)$$

$$E_{tan} = (\Delta F/S_0)/(\Delta L_l/L_{el}) \qquad (5.1\text{-}19)$$

式中，ΔL_l 为轴向变形增量；L_{el} 为轴向引伸计标距长。

2.2　泊松比

图解法测定泊松比可采用以下方法。

1）单独测定泊松比。试验时，用双引伸计同时记录试样的横向变形 ΔL_{et}－轴向变形 ΔL_{el} 曲线，见图5.1-11。

当在同一试验中，泊松比与弹性模量同时进行测定时，可同时记录横向变形－轴向变形曲线和轴向力－轴向变形曲线，见图5.1-12。

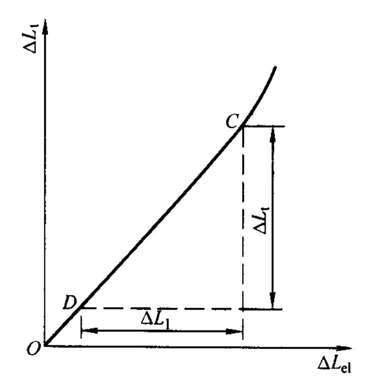


图5.1-11　图解法测定泊松比

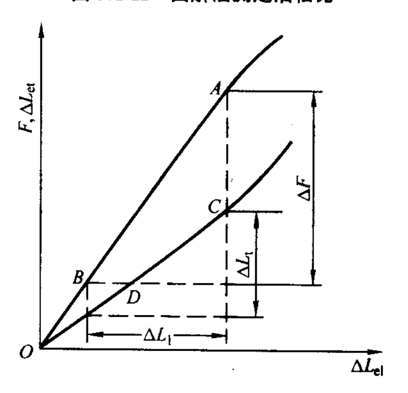


图5.1-12　图解法测定泊松比和拉伸杨氏模量

2）泊松比与拉伸弹性模量同时进行测定。试验时同时记录两条曲线，一条是轴向力－横向变形曲线，另一条是轴向力－轴向变形曲线，见图5.1-13。

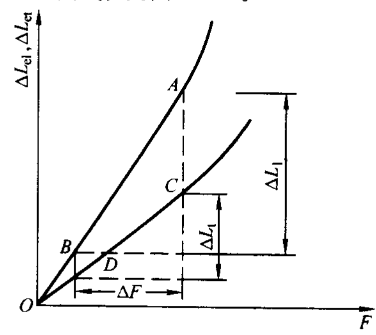


图5.1-13　图解法测定泊松比和拉伸杨氏模量

在记录的曲线上，从弹性直线段上分别读取相距尽量远而且相同轴向力增量的 C、D 两点之间的横向变形增量，和 A、B 两点之间的轴向变形增量，然后按式（5.1-20）计算泊松比。

$$\mu = (\Delta L_t/L_{et})/(\Delta L_l/L_{el}) \qquad (5.1\text{-}20)$$

式中，ΔL_t 为横向变形增量；L_{et} 为横向引伸计标距长。

3　材料的塑性变形及其性能指标

实际材料（多晶体）塑性变形的第一个特点是起始塑性变形的非同时性。由极大数量的同相晶粒（单相合金）或不同相晶粒（多相合金）组成的实际材料（多晶体），由于各晶粒的空间取向不同，不同相的晶粒各自性质不同（这里所说的性质是指弹性变形能力和抗力，塑性变形能力和抗力）。因此，在外负荷作用下，它们由弹性变形向塑性变形的过渡不可能同时开始，而是在那些滑移面对外界作用力来说具有最适宜取向的晶粒中先开始，在那些本质比较弱的晶粒中先



开始，在那些存在应力集中（因为某些外在或内在原因引起）的晶粒中先开始。材料的组织愈不均匀，这种起始塑性变形非同时性的情况就愈严重。由此可见。任何实际材料在外负荷作用下最初的塑性变形都带有局部性质。材料塑性变形的这一特点使我们无法测得真正的最大弹性变形抗力指标（弹性极限），和真正的起始塑性变形的抗力指标（屈服强度），因而不得不采取条件规定的办法；同时也带来与弹性完整性有区别的一些现象，如弹性后效，弹性滞后环等。

实际材料（多晶体）塑性变形的第二个特点是塑性变形量的不均一性。这种不均一性不仅表现在基体材料的各个晶粒之间，基体材料晶粒与第二相晶粒之间，即使在一个晶粒的内部也是如此。显然，这是由于不同基体相晶粒空间取向不同。第二相晶粒性质不同，以及第二相的形态、分布等原因引起的。其后果是各晶粒间塑性变形程度（即变形量）不一致，当从外观上看整个宏观塑性还不大，即大部分晶粒统计变形量还不大的时候，个别晶粒的塑性变形量可能已达到其极限值，因而在这些地带将出现裂纹，导致早期的韧性断裂。材料组织愈不均匀，塑性变形量不均一性就愈严重，断裂前宏观塑性值就小，同时断裂抗力也不大。掌握这一特点，对我们正确认识（评定）和能动地改造实际材料的塑性变形能力与韧性—断裂抗力有很重要的实际意义。

实际材料（多晶体）塑性变形的第三个特点是塑性变形的时间性。我们已知，材料弹性变形以声速进行，因此变形速度对材料弹性性质无影响。但塑性变形是需要时间的，结果会使材料的弹性极限、屈服强度跟着变形速度的增加而升高。正因为材料塑性变形的时间性问题，所以在高温静载荷下工作的零件要用应力、应变和时间三个参数才能表征它的失效行为。例如应力不变时，塑性变形随时间的增长而增加，即出现蠕变现象；形变一定时，应力随时间的增长而下降，即出现松驰现象。材料塑性变形时间性的特点使我们注意到在测定塑性变形阶段的材料力学性能指标时，应特别注意加载速度这一外在因素的影响。这点在测定屈服强度时尤为重要。

实际材料（多晶体）塑性变形的第四个特点是变形过程中伴随着材料力学性能和其它物理、化学性能的改变。常温下实际材料最突出的表现即应变硬化现象。同一材料不同变形程度导致不同的应变硬化程度，可得出不同的弹性极限、屈服强度和脆性断裂抗力，这就是冷加工改变材料力学性能的基础。物理、化学性能方面的变化主要表现在随着变形的增加，材料密度降低，电阻增加，矫顽磁力和磁滞回线增大，化学活性增大等。所有这些现象都和材料塑性变形过程中材料内部组织结构的变化（其中最主要的是亚结构的形成）及相应的内应力的形成有关。塑性变形时外力所作的功除了转化为热能之外，还有一小部分（不超过总功 10%，与变形量、变形方式、温度以及材料本身性质等因素有关）被保留于材料内部，称为贮存能，这部分能量在变形材料中表现为残余内应力的弹性应变能和点阵缺陷的点阵畸变能。其中残余内应力的弹性应变能只占总贮存能的 5% ~ 10%，绝大部分是属于点阵畸变能。这部分能量主要又是由于生成大量位错而引起的能量升高，估计要占总贮存能的 80% ~ 90%。通常把宏观范围的残余内应力称为第一类内应力。这种内应力若给予以恰当利用，如通过喷丸或滚压在工件表面造成残余压应力，就可大大提高工件的疲劳极限。通常把相当于晶粒尺度范围的微观残余应力称为第二类内应力。晶粒之间和晶粒内部变形愈不均匀，这种内应力就愈大，甚至可能引起显微裂纹的萌生和扩展。点阵畸变有时也被称为第三类内应力。因为它占总贮存能的绝大部分，提高了变形晶体的能量，使之处于热力学不稳定状态，因此有着向稳定状态转化的自发趋势，这就是变形材料回复和再结晶的驱动力。

3.1 屈服强度

屈服强度是工程技术上最为重要的力学性能指标之一。因为在生产实际中，绝大部分工程构件和机器零件在其服役过程中都处于弹性变形状态，不允许有微量塑性变形产生。像高压容器，如其紧固螺栓发生过量塑性变形，即无法正常工作。这种因塑性变形出现而导致失效的情况，要求人们在材料的选用中提出另一个衡量失效的指标，就是屈服强度。

有明显屈服现象的材料的屈服强度定义为上屈服强度和下屈服强度，如图 5.1-14 所示。

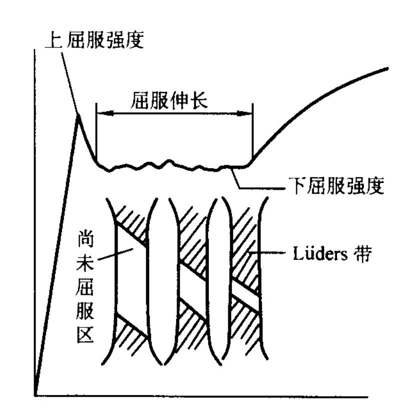


图 5.1-14 上、下屈服强度和屈服伸长

屈服强度的测定应按如下原则和方法。

首先，根据试样选取合适的夹持装置以及试验机合适的量程。试验机应满足 1 级或优于 1 级的准确度。选用的引伸计，测定屈服强度、规定延伸强度以及屈服点延伸率时应不低于 1 级；测定最大力伸长率、断裂总伸长率时应不低于 2 级。引伸计的标距长度应不小于试验要求标距的 1/2。

其次，确定试验速率。从弹性范围直至上屈服强度，试验机夹头的分离速度应尽可能保持恒定，应力速率控制在 $2\sim20\ \mathrm{MPa\cdot s^{-1}}$（对于弹性模量小于 150 000 MPa）或 $6\sim60\ \mathrm{MPa\cdot s^{-1}}$（对于弹性模量大于等于 150 000 MPa）范围内。若仅测定下屈服强度，试样工作段屈服期间的应变速率应在 $0.000\,25\mathrm{s^{-1}}\sim0.002\,5\mathrm{s^{-1}}$ 之间。工作段的应变速率应尽可能保持恒定。如试验机无能力测量或控制应变速率，应通过调节屈服即将开始前的应力速率来控制，在屈服完成之前不再调节试验机的速率。

对有明显屈服现象的材料，应测定其上、下屈服强度；无明显屈服现象的材料，按要求测定规定非比例延伸强度或规定残余延伸强度。

1）图示法 用记录装置绘制力－延伸曲线或者力－夹头位移曲线（在加载速率恒定的情况下也可用力－时间曲线），曲线至少要记录到屈服阶段结束，见图 5.1-15。在曲线上确定屈服阶段中力值首次下降前的最大力 F_{eH}（上屈服力）；不计初始瞬时效应时的最小力 F_{eL}（下屈服力），屈服平台不变的力也记为 F_{eL}（下屈服力）。用测得的上、下屈服力除以试样原始截面积 S_o 就可以得到上、下屈服强度。

$$R_{eH}=F_{eH}/S_0 \qquad (5.1\text{-}21)$$

$$R_{eL}=F_{eL}/S_0 \qquad (5.1\text{-}22)$$

2）指针法 试验过程中，读取力值刻度盘上指针首次回转前的最大力 F_{eH}；不计初始瞬时效应时的最小力 F_{eL} 或试验机指针首次停转的恒定力 F_{eL}，将它们分别除以试样原始截面积 S_o 即可以得到上、下屈服强度。

上、下屈服强度判定应采用以下基本原则：

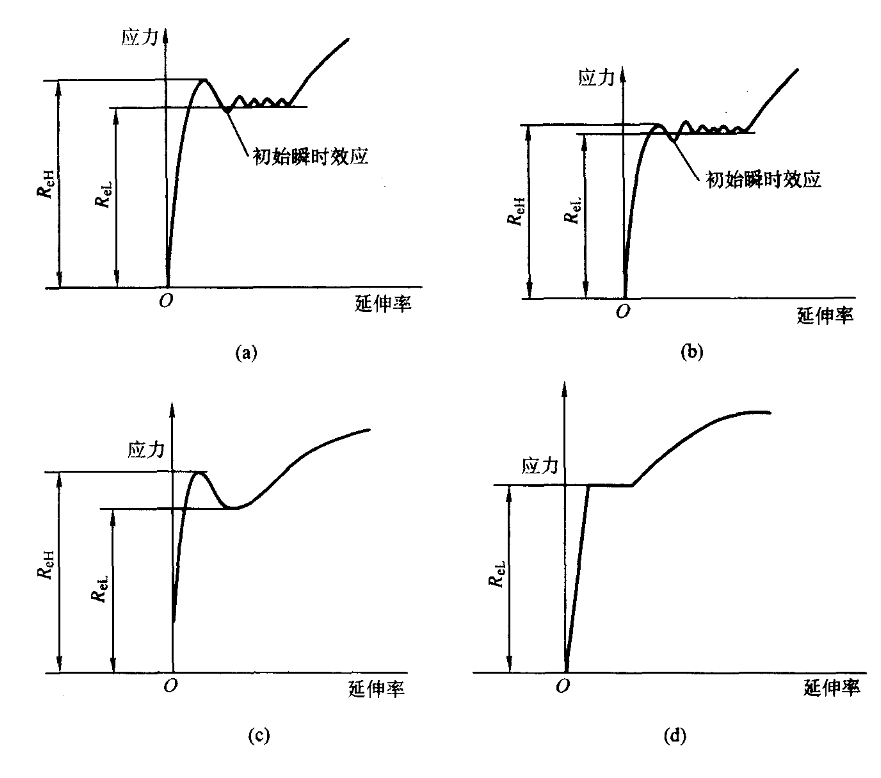


图 5.1-15 图解法测定 R_{eH}、R_{eL}

① 屈服前的第 1 个峰值应力（第 1 个极大值应力）判为上屈服强度，不管其后的峰值应力比它大或比它小。

② 屈服阶段中如呈现 2 个或 2 个以上的谷值应力，舍去第 1 个谷值应力（第 1 个极小值应力）不计，取其余谷值应力中最小者判为下屈服强度。如只呈现 1 个谷值应力则判为下屈服强度。

③ 屈服阶段中呈现屈服平台，平台应力判为下屈服强度；如呈现多个而且后者高于前者的屈服平台，判第 1 个平台应力为下屈服强度。

④ 正确的判定结果应是下屈服强度一定低于上屈服强度。

在自动测试系统上测定上、下屈服强度，可以不作拉伸曲线图。仲裁试验应采用图示法测定上、下屈服强度。

屈服强度标志着材料对起始塑性变形的抗力。对于实际材料（多晶体）来说，由于起始塑性变形的非同时性特点，我们无法测定这一抗力指标，因而不得不采取条件规定的办法，即人为地规定当实际材料出现一定塑性变形量时的抗力作为条件的屈服强度。

3.2 规定微量塑性延伸强度

对于无明显屈服现象的金属材料一般测定其规定微量塑性延伸强度来表征材料的屈服性能，按照测定方法不同，可分为“规定非比例延伸强度 R_p”、“规定残余延伸强度 R_r”及“规定总延伸强度 R_t”等。这些性能指标实质上都表征材料对微量塑性变形的抗力。试样各种伸长的定义如图 5.1-16 所示。

(1) 规定非比例延伸强度的测定

实际测量规定非比例延伸强度 R_p 时，以试样标距部分的非比例延伸率达到规定的引伸计标距百分比时的应力定义为规定非比例延伸强度，非比例延伸率以下角注形式给出。如 $R_{p0.01}$，$R_{p0.05}$表示非比例延伸率为 0.01% 和 0.05% 的规定非比例延伸强度。

对于不同的材料，规定非比例延伸强度有不同的测定方

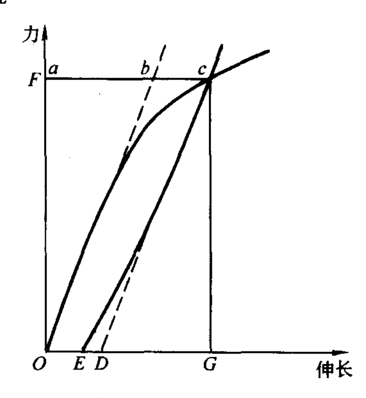


图 5.1-16 试样伸长的定义

ab—比例延伸；bc—非比例延伸；

ac—总延伸；OE—残余延伸

法。除自动系统测定时可以不绘制拉伸图外，其余的测定方法均与力 - 延伸曲线有关。具体的测定方法有：常规平行线法、滞后环法、逐步逼近法等。

1) 常规平行线法 由载荷传感器、变形传感器检测到的力、伸长量经过测量放大电路处理后，用记录装置绘制成力 - 延伸曲线，见图 5.1-17。在曲线图上，作一条与曲线的弹性直线段部分平行的直线，在延伸轴上，此直线与弹性直线段的距离为 $OC = L_e \varepsilon_p$（其中，L_e 为引伸计的标距长度，ε_p 为非比例延伸率），做出的直线与曲线的交截点所给出的力即为所求规定非比例延伸强度的力 F_p，将它除以试样的原始截面积 S_0，就得到规定的非比例延伸强度。

$$R_p = \frac{F_p}{S_0} \tag{5.1-23}$$

2) 滞后环法 有些金属材料（铜合金、铝合金等）的拉伸曲线没有明显的弹性直线段，无法用作平行线的方法来测定规定非比例延伸强度。在此情况下，可采用滞后环法。其核心是用滞后环顶点的连线来替代拉伸图中的弹性直线段，见图 5.1-18。具体方法如下：对试样连续施力，超过预

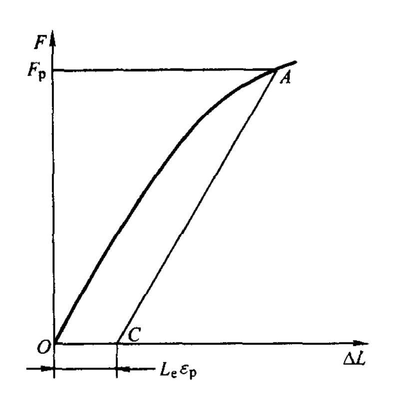


图 5.1-17　图解方法测 F_p

期规定非比例延伸强度相应的力值后，将其卸载至上述所施力的 10%，接着再加力并超过前次达到的力值。正常情况下，这一过程将给出一个滞后环曲线。通过环的两端点作一条直线作为基准线。从拉伸曲线的原点 O 起，在延伸轴上取 $OC=L_e\varepsilon_p$，过 C 点作一直线与基准线平行，该直线与拉伸曲线的交截点即为规定非比例延伸强度所对应的力 F_p。

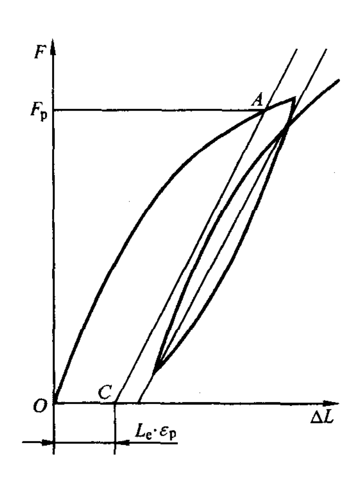


图 5.1-18　滞后环法测定规定非比例延伸力

3）逐步逼近法　该方法也适用于无明显弹性直线段金属材料的规定非比例延伸强度的测定。拉伸图上弹性直线段高度大于 $0.5F_m$ 的金属材料，也可以采用本方法。该方法的实施步骤如下（以 $F_{p0.2}$ 为例）。作拉伸试验曲线，见图 5.1-19，并且力值要超过预期估计的 F_p 值。从曲线上任取一点 A_0 作为 F_p，用 $0.1F_p$ 和 $0.5F_p$ 与拉伸曲线的交点 B_1 和 D_1 作直线，以此直线为基准线，从真实原点 O 起，截取 $OC=L_e\varepsilon_p$ 段，过 C 点作基准线的平行线 CA_1 交于 A_1，如果 A_1 与 A_0 重合，则所取的 A_0 即为 F_p。如果 A_1 与 A_0 不重合，则以 A_1 为新的 F_p，再次实施以上的步骤，直至最后一次得到的交截点与前一次重合。最后一次所用的基准线也可以作为测定其他规定非比例延伸强度的基准。

日常试验中，可采用力－夹头位移曲线的方法测定非比例延伸率不小于 0.2% 的规定非比例延伸强度，应注意引伸计的标距长度用试样工作段来代替（不是测量伸长率用的标距）。否则得不到正确结果。

测定规定非比例延伸强度时，应特别注意，不管在达到规定非比例延伸强度之前是否有高于它的力值出现，均以规定非比例延伸对应的力作为规定非比例延伸力值，见图 5.1-20。

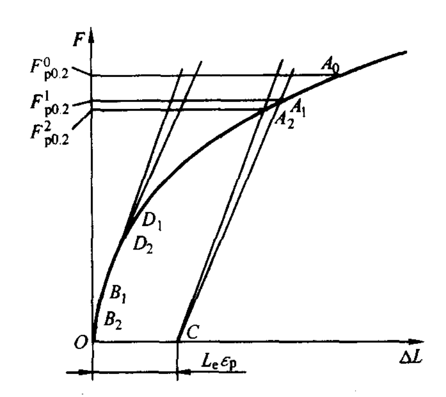


图 5.1-19　逐步逼近法测定规定非比例延伸力

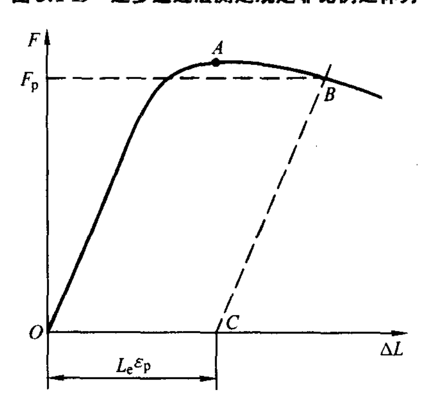


图 5.1-20　规定非比例延伸对应的力值

使用上述各种测量规定非比例延伸强度的方法时，要注意拉伸曲线的原点位置是否正确。如果原点的位置需要修正，见图 5.1-21，可以采用以下的办法：① 将拉伸曲线弹性段直线与延伸轴的交点作为修正后的原点；② 在拉伸曲线上作一条切线，斜率等于滞后环两顶点所构成直线的斜率，此平行线与延伸轴的交点即为修正后的原点。

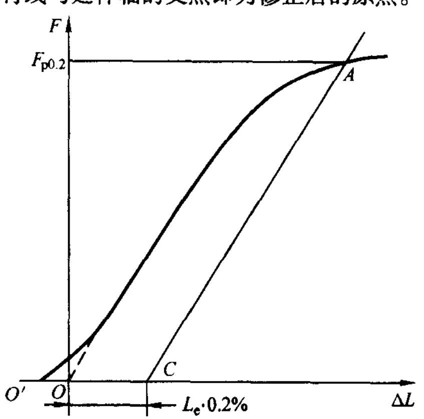


图 5.1-21　原点位置的修正

（2）规定残余延伸强度的测定

实际测量规定残余延伸强度 R_r 时，以试样卸除外力后，标距部分的残余延伸率达到规定的引伸计标距百分比时的应力定义为残余延伸强度 R_r，将残余延伸率以下角注形式给出。如 $R_{r0.01}$，$R_{r0.05}$ 表示残余延伸率为 0.01% 和 0.05% 的规定残余延伸强度。

规定残余延伸强度试验分为验证试验和测定试验。前者是施加规定的力值，卸力后测量残余延伸率是否超过规定的百分比；后者是测定规定残余延伸下的强度。

1）验证试验　对试样施加相当于规定残余延伸强度的

力，保持10～12 s，卸掉载荷后，测定残余延伸率，如果不超过规定量者判定为合格。

2）卸力法测定规定残余延伸强度　对试样施加约10%预期规定残余延伸强度的力 F_0，装上表式引伸计。继续施加力至 $2F_0$ 再卸至 F_0，记下引伸计读数作为零点（或者将引伸计调整到零位）。第一次施力时，应使试样在引伸计标距内的总延伸达到 $L_e\varepsilon_r$ +（1～2）分格，其中第一项为规定残余延伸，第二项为弹性延伸量。卸力至 F_0 后直接读出残余延伸量。以后每次施力使试样总延伸达到前一次总延伸+（规定残余延伸－该次残余延伸）+（1～2）分格。试验直到实测的残余延伸等于或略大于要测定的规定残余延伸为止。用内插法求出规定残余延伸强度力的精确值。将此力 F_r 除以试样的原始截面积 S_0，即得到所求的规定残余延伸强度。

$$R_r = \frac{F_r}{S_0} \tag{5.1-24}$$

（3）规定总延伸强度的测定

规定总延伸强度即总延伸率达到规定的引伸计标距百分比时的应力。将总延伸率以下角注形式给出，如 $R_{0.5}$ 表示总延伸率为0.5%的规定总延伸强度。规定总延伸强度可从拉伸图上用图解法求出。如图5.1-22中使 OE = 规定的总延伸量，过 E 点作力轴的平行线 EA 交拉伸曲线于 A 点，点 A 所对应的力 F_t 除以原始截面积即为所测定的规定总延伸强度。

$$R_t = \frac{F_t}{S_0} \tag{5.1-25}$$

图 5.1-22　规定总延伸强度的测定

在测定规定非比例延伸强度（R_p）、规定总延伸强度（R_t）和规定残余延伸强度（R_r）时，在塑性范围直至上述规定强度，其应变速率应不超过0.002 5s^{-1}。

3.3　塑性指标及其测定

在静载荷下工作的机件或结构件都需要具有一定的塑性，这是因为：①材料具有一定的塑性，当机件或构件偶而遭受到过负荷时能发生塑性变形，它与应变硬化的配合足以保证零件的安全而避免突然断裂。②由于机构件不可避免地存在截面过渡、油孔、沟槽、尖角，通过塑性变形来削减应力高峰，使之重新分配，从而保证零件不致早期断裂。③材料具有一定塑性可以有利于某些成形工艺（如冷冲压、冷弯、校直）和修复工艺（如汽车挡泥板受碰撞而陷凹）的顺利完成，又如某些零件在装配时必须要承受少许塑性变形才能装配好，此时也要求具有一定的塑性。④材料具有一定塑性，可以保证某些零件在特殊服役条件下不致损坏。如露天的水管，冬季管内的水结冰，体积发生膨胀，具有一定塑性的水管可以随之胀大，否则就可能被胀裂。

断后伸长率、断面收缩率是静拉伸下衡量材料塑性变形能力的指标。

（1）断后伸长率及其测定

断后伸长率是试样断裂后标距长度的相对伸长值，符号 A 表示用比例系数 k = 5.65 的比例标距测定的断后伸长率；用其他比例系数的比例标距或非比例标距测定的断后伸长率时，符号 A 应分别标注下脚注说明所使用的比例系数值和非比例标距的长度，例如 $A_{11.3}$ 和 A_{100mm} 分别表示原始标距为 $11.3\sqrt{S_0}$ 和100 mm的断后伸长率。

断后伸长率 A 是在试样拉断后测定的。将试样断裂部分在断裂处紧密对接在一起，尽量使其轴线位于一直线上，测出试样断裂后标距间的长度 L_u，则断后伸长率按式（5.1-26）计算

$$A = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100\% \tag{5.1-26}$$

由于试样断裂位置对 A 的大小有影响，其中以断在正中的试样，其伸长率最大。因此，断后标距 L_u 的测量方法根据断裂位置不同而异，有如下两种。

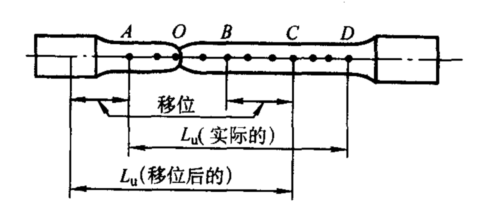
1）直测法。如断裂处到最接近的标距端点的距离不小于 $L_0/3$ 时，可直接测量标距两端点间的距离。

2）移位法。如断裂处最接近的标距端点的距离小于 $L_0/3$ 时，则用移位法将断裂处移到试样中部测量。其方法如图5.1-23所示。

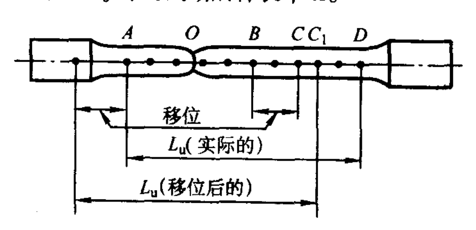
在断裂试样的长段上从断裂处 O 取与短段相等的格数，得到 B 点（OB 近似等于 OA）。接着取等于长段所余格数（偶数，如图5.1-23a）的一半得 C 点，或取所余格数（奇数，如图5.1-23b）分别减1与加1的一半得 C 点和 C_1 点，位移后得 L_u 分别为：$AO + OB + 2BC$ 或 $AO + OB + BC + BC_1$。

当断后伸长率＜5%时，还可以用下面的方法来测定 A 值。具体做法如下。

试验前，以试样平行长度两端点 O 和 O' 为圆心，以试样标距 L_0 为半径，分别划两个弧，见图5.1-24a。试样拉断后，把断样部分在断裂处紧密地对接在一起，并使其两端受适当的压力，这可以在可调节距离的两顶针间做到。然后仍以 L_0 为半径，以较接近断裂处的端点为圆心，划第2个弧，见图5.1-24b、c。用测量工具（工具显微镜）测出两弧之间的距离。此距离即为试样断后的伸长 ΔL，将其除以试样原始标距 L_0 即得到断后伸长率 A。

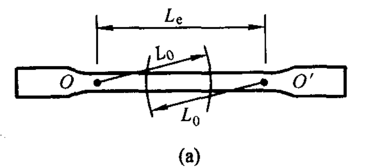


(a) 余格为偶数

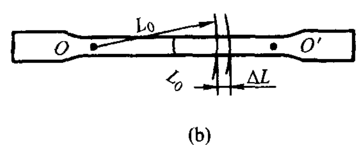


(b) 余格为奇数

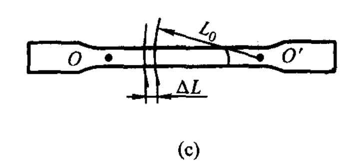
图 5.1-23　用移位法测量 L_u



(a)



(b)



(c)

图 5.1-24 低伸长率的断后伸长率测定

$$A=\frac{\Delta L}{L_0}\times 100\% \qquad (5.1\text{-}27)$$

(2) 断裂总伸长率 A_t 的测定

在拉伸试验中，有些条件下，可以用引伸计来测定断裂时的延伸（引伸计一直跟踪到试样拉断），此时，引伸计标距应与试样原始标距一致。测得的断裂总延伸除以试样的引伸计标距即得到断裂总伸长率，见图 5.1-25。计算公式如下

$$A_t=\frac{\Delta L_t}{L_e}\times 100\% \qquad (5.1\text{-}28)$$

当以引伸计记录的断裂时的总延伸作为伸长量测定断后伸长率时，应从总延伸中扣除弹性延伸部分，见图 5.1-25。

此外，测定断后伸长率时，如果所测得的值大于规定的要求，不管断裂位置在何处，采用哪一种测量方法，测量均为有效。

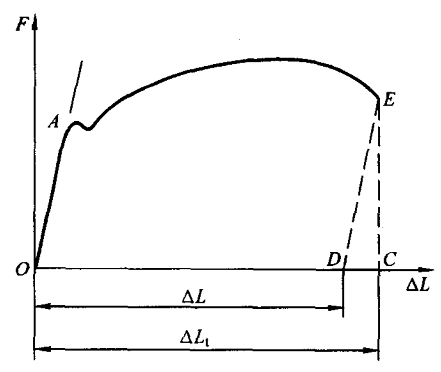


图 5.1-25 图解法测定 A、A_t

(3) 最大力总伸长率和最大力非比例伸长率的测定

在力－延伸曲线图上测定最大力时的总延伸，见图 5.1-26，将总延伸除以引伸计标距即得到最大力总伸长率 A_{gt}。

$$A_{gt}=\frac{\Delta L_m}{L_e}\times 100\% \qquad (5.1\text{-}29)$$

从最大力总延伸中扣除弹性延伸部分，见图 5.1-26，即得到最大力时的非比例延伸，将其除以引伸计标距就得到最大力非比例伸长率 A_g。

$$A_g=\frac{\Delta L_g}{L_e}\times 100\% \qquad (5.1\text{-}30)$$

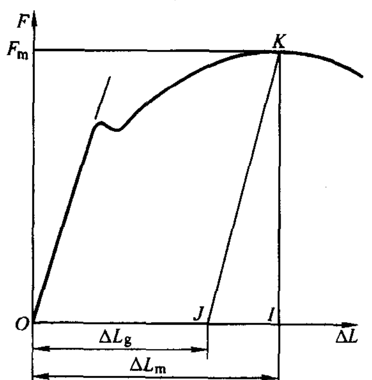


图 5.1-26 图解法测定 A_g、A_{gt}

试验中对于最大力为平台的力－延伸曲线，取平台中点为对应的最大力总伸长率计算点，见图 5.1-27。

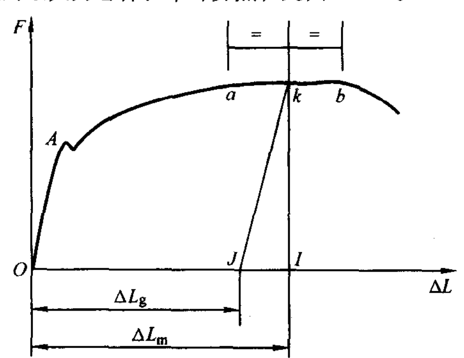


图 5.1-27 最大力总伸长率计算点

(4) 屈服点延伸率 A_e 的测定

在力－延伸曲线图上测定屈服点延伸率时，试验记录的曲线应超过均匀强化阶段。在曲线图上，见图 5.1-28，经过屈服阶段结束点划一条平行于拉伸曲线弹性直线段的平行线，此平行线在延伸轴上的截距即为屈服点延伸，将其除以引伸计标距就可以得到屈服点延伸率 A_e。

$$A_e=\frac{\Delta L_y}{L_e}\times 100\% \qquad (5.1\text{-}31)$$

图 5.1-28 图解法测定屈服点延伸率

(5) 断面收缩率的测定

断面收缩率是试样拉断后，缩颈处横截面积的最大收缩量与原始横截面积的百分比，用符号 Z 表示。断面收缩率主要反映材料局部变形的能力。

Z 也是在试样断裂后测定的。只要测出缩颈处最小横截面积 S_u，则可按下列公式算出 Z

$$Z=\frac{S_0-S_u}{S_0}\times 100\% \qquad (5.1\text{-}32)$$

测量 S_u 时，将试样断裂部分仔细地配接在一起，使其轴线处于同一直线上。对于圆形横截面试样，在缩颈最小处相互垂直的方向测量直径，准确到 ±1%，取其算术平均值计算最小横截面积 S_u；对于矩形横截面试样，测量缩颈处

的最大宽度 b_u 和最小厚度 a_u，见图 5.1-29，两者之乘积为断后最小横截面积 S_u。原始横截面积 S_0。与断后最小横截面积 S_u 之差除以原始横截面积 S_0。得到的百分比即为断面收缩率 Z。

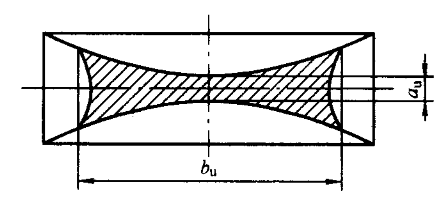


图 5.1-29 矩形横截面试样断后最小横截面积的测定

薄板和薄带试样、管材全截面试样、圆管纵向弧形试样和其他复杂横截面试样以及直径小于 3 mm 的试样，一般不测定断面收缩率。

3.4 应变硬化

(1) 应变硬化

大多数材料室温下屈服后，在屈服应力作用下，变形不会继续。要使它的变形继续下去，必须增加外力。于是在其真应力 - 真应变曲线上表现为流变应力不断上升，出现所谓应变硬化现象。这样的流变曲线可以称为流变硬化曲线或硬化曲线。图 5.1-30 为工业纯铁的流变硬化曲线。由图可见，在缩颈以后由于缩颈处出现了三向应力，导致 $\sigma^* - e$ 曲线结尾部分往上翘，为此需要进行修正，找出真正引起流变的流变应力。图中 $\sigma^*_{Brid} - e$ 曲线和 $\sigma^*_{Chen} - e$ 曲线就是分别按照 Bridgeman 提出的修正公式和陈箎提出的修正公式修正后画出的流变曲线。

如何表征材料的应变硬化能力，这是迄今尚未得到满意解决的问题。人们已设想过许多方式，方式之一就是寻求流

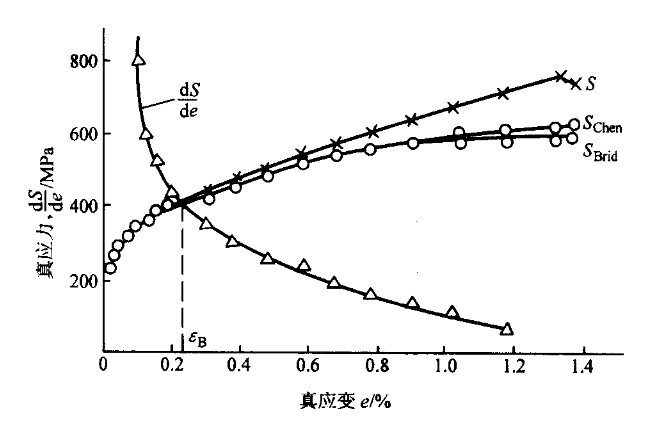
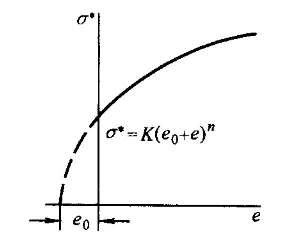
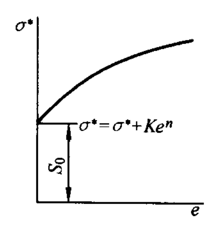


图 5.1-30 工业纯铁的真应力真应变曲线

变曲线的拟合表达式（经验方程），从式中找出相当于表征应变硬化能力的参量。目前，这种经验方程已经很多，我们曾对其中的一些通过回归分析予以验证比较。在退火、正火、调质态碳钢和纯铁、纯铝这些材料上的验证表明，无论是均匀变形阶段的回归分析、不均匀变形阶段的回归分析，还是全阶段（即包括均匀和非均匀变形直至断裂）的回归分析，都以幂乘关系拟合的线性相关性最好。在幂乘关系中若按相关性系数排队，则 Swift 公式 $\sigma^* = K(e_0 + e)^n$ 第一，Lüdwick 公式 $\sigma^* = \sigma_0^* + Ke^n$ 第二和 Hollomon 公式 $\sigma^* = Ke^n$ 第三。事实上它们的相关性系数都在 0.99 以上，相差无几。图 5.1-31 是这三个幂乘关系式的流变曲线图形。Swift 公式中的 e_0 相当于预应变值。Lüdwick 式中 σ_0^* 相当于屈服强度。前者运用于描述同一材料或相同应变硬化特性材料经过不同预应变后的流变曲线。后者运用于表达具有相似应变硬化特性但具有不同屈服强度时的一套流变曲线。





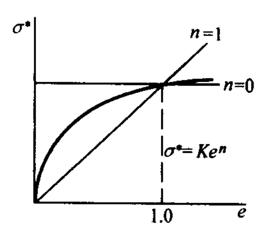


图 5.1-31 三个幂乘关系式的流变曲线图形

Hollomon 公式最简单，因此目前被广泛采用。此式两边取对数。$\log\sigma^* = \log K + n\log e$，在双对数坐标上为一直线，如图 5.1-32 所示。直线的斜率即 n，称为应变硬化指数。K 为 $e=1$ 时的真应力，称为强度系数。n、K 均可作为表征应变硬化的参量。表 5.1-1 为一些材料的 n、K 值。

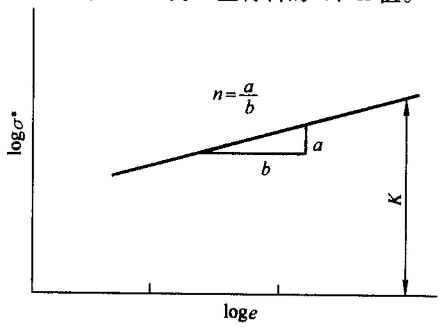


图 5.1-32 双对数坐标上的 Hollomon 关系式

表 5.1-1 一些材料的 n、K 值

材料	纯铜（退火）	黄铜（退火）	纯铝（退火）	纯铁（退火）	40 钢（调质）	40 钢（正火）	T8 钢（调质）	T8 钢（退火）	T12 钢（退火）	60 钢淬火 500℃（回火）
n	0.443	0.423	0.250	0.237	0.229	0.221	0.209	0.204	0.170	0.10
K	448.3	745.8	157.5	575.3	920.7	1 043.5	1 018	996.4	1 103.3	1 570

(2) 应变硬化指数

应变硬化指数 n 是一个常用的材料性能指标，代表材料抵抗继续变形的能力。对于理想弹性体 $n=1$，对于理想塑性体 $n=0$，多数材料的 $n=0.1 \sim 0.5$，对于退火的低碳钢 $n \approx 0.2$。铁素体中固溶合金元素随着钢中渗碳体或珠光体的增加都会使 n 降低。一般地说随着材料强度的增加，n 值减小。

在理解应变硬化指数这一概念时，应该注意到在作图求 n 时，$\log\sigma^* - \log e$ 图中直线的斜率即为 n。因此

$$n=\frac{\mathrm{d}\ (\log\sigma^*)}{\mathrm{d}\ (\log e)}=\frac{\mathrm{d}\ (\ln\sigma^*)}{\mathrm{d}\ (\ln e)}=\frac{e}{\sigma^*}\times\frac{\mathrm{d}\sigma^*}{\mathrm{d}e} \quad (5.1\text{-}33)$$

即

$$\frac{\mathrm{d}\sigma^*}{\mathrm{d}e}=n\frac{\sigma^*}{e} \quad (5.1\text{-}34)$$

此式说明应变硬化指数 n 和应变硬化率 $\frac{\mathrm{d}\sigma^*}{\mathrm{d}e}$ 并非等同。在相近的比值 $\frac{\sigma^*}{e}$ 下，n 值大的 $\frac{\mathrm{d}\sigma^*}{\mathrm{d}e}$ 也会大，应力－应变曲线也越陡。但是，应变硬化指数 n 小的材料，当 $\frac{\sigma^*}{e}$ 比值大时，同样可以有较高的应变硬化率。这样我们就不能简单地从应力应变曲线的陡峭或平坦来判断的数值高低。图 5.1-33 给出了几种典型的材料的真应力－应变曲线。

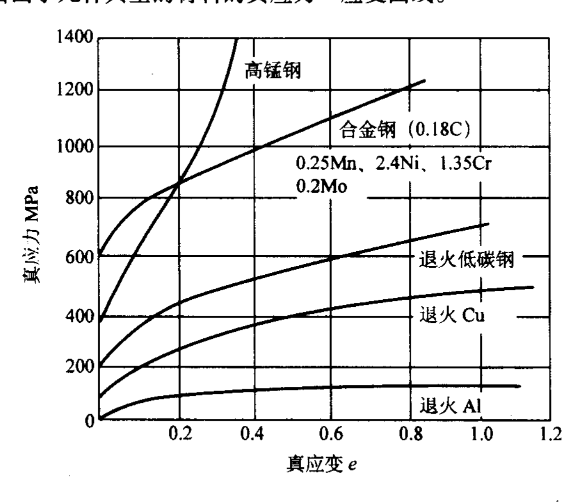


图 5.1-33 一些典型材料的真应力真应变曲线

至于应变硬化指数的本质是什么？它究竟有无明确的物理概念，还是个不很清楚的问题。Hertzberg，McEvily 等认为材料的 n 值高低与其层错能的大小有关。层错能低的（像不锈钢、高锰钢）n 值大，层错能高的（像 Al）n 值就小。因为层错能的高低也反映交滑移的难易程度，所以对 n 值大的材料，滑移变形的特征为平坦的滑移带，而 n 值小的材料，则表现为波纹状的滑移带。参见表 5.1-2。

表 5.1-2 不同层错能材料的 n 值和滑移特征

金属	层错能/mJ·m^{-2}	n	滑移特征
不锈钢	< 10	0.45	平坦的
铜	~90	~0.3	两者之间
铝	~250	~0.15	波纹状

尽管应变硬化指数的物理意义还未研究得十分清楚，但其实用价值还是清楚的。首先，对于符合幂乘硬化规律的材料，值的高低表示材料发生缩颈前的依靠硬化使材料均匀变形能力大小，因为从 $\sigma^*=Ke^n$ 和缩颈判据 $\frac{\mathrm{d}\sigma^*}{\mathrm{d}e}=\sigma^*$ 可以导出 n 在数值上等于开始缩颈时均匀变形量，n 值大，意味着因硬化而使应变均匀分配的能力大。因此对深冲压的零件，要求材料的 n 值要大。这是从冷变形成型性能来考虑 n 的意义。其次，从服役使用性能来看，对于一个工程结构件，特别是薄板细丝之类的截面，假如没有足够的应变硬化能力，也就是在均匀变形量还很小的时候过早发生局部变形而出现缩颈，即使是韧性断裂也是很危险的。以上仅就承受静负荷的情况讨论，以后还将看到，在承受疲劳负荷时，对于高强度材料，为使材料不发生软化或过早形成疲劳裂纹，要求静拉伸时的 n 值要维持在不低于 0.1 的水平。从上面的分析就不难明白为什么应变硬化指数 n 是一个常用的性能指标了。

3.5 抗拉强度

从拉伸图上找出试验过程中的最大力值 F_m（对于呈明显屈服现象的材料应读取屈服阶段之后的最大力），如图 5.1-34 所示；或从测力盘上读取屈服阶段结束后试验过程中的最大力值 F_m，将其除以试样截面积 S_0 即得到抗拉强度。抗拉强度按式（5.1-35）计算

$$R_m=F_m/S_0 \quad (5.1\text{-}35)$$

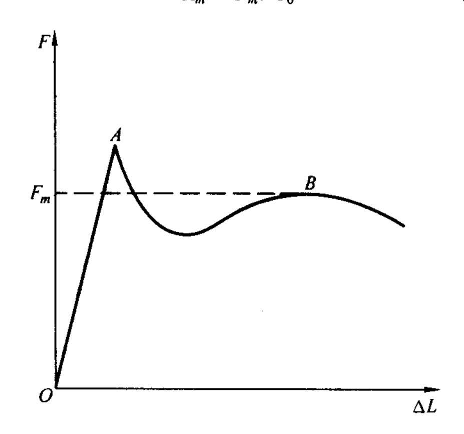


图 5.1-34 测定抗拉强度的图解法（最大力 F_m）

4 影响拉伸实验和性能主要因素

4.1 温度的影响

一般情况下，温度升高金属材料的屈服强度会下降。但是金属晶体结构不同，其变化趋势也不相同如图 5.1-35 所示。

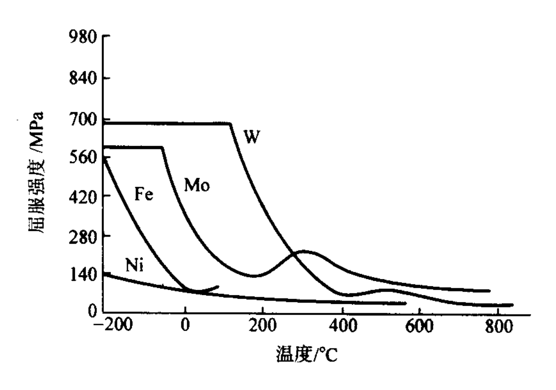


图 5.1-35 金属屈服强度与温度的关系

由图可见，体心立方金属的屈服强度具有强烈的温度效应。温度下降，屈服强度急剧提高，Fe 由室温降低到 −196℃，屈服强度提高 4 倍。而面心金属的温度效应则较小，如 Ni 由室温降低到 −196℃，屈服强度只提高了 0.4 倍。密排六方金属屈服强度的强度效应与面心金属类似。

4.2 应变速率的影响

常温下，试验机的拉伸速度对试验结果有一定的影响，一般拉伸速度过快，测得的屈服点或规定非比例延伸强度有不同程度的提高，而且不同的金属材料影响的程度也各异。所以各国标准根据不同材料性质和试验目的，对拉伸速度都作了相应的规定，在国标 GB/T 228—2002 中规定，用两种办法进行控制，一种是控制应变速率 $\dot{\varepsilon}$，另一种是控制应力速



率 σ，当测定下屈服点时，试样平行长度内的应变速度 $\dot{\varepsilon}$ = 0.000 25 ~ 0.00 25 s^{-1}之间，屈服过后或只需测定抗拉强度时，试验机两夹头在力作用下分离的速率不应大于 $\varepsilon = 0.5\times60L_c s^{-1}$（$L_c$ 为试样平行部分），若试验设备不能直接控制应变速率，则可控制弹性范围内的应力速率，应符合表5.1-3的规定。

表 5.1-3 控制弹性范围内应力速率的规定

金属材料的弹性模量/MPa	应力速率 $\dot{\sigma}$/MPa·s^{-1}	
	min	max
$<1.5\times10^5$	2	20
$\geq1.5\times10^5$	6	60

4.3 尺寸效应

对不同截面形状的试样进行互比性试验结果表明：下屈服强度 R_{eL}受试样形状的影响不大，而上屈服强度 R_{eH}影响较大。此外，试样肩部的过渡形状对上屈服点也有较大影响。随着肩部过渡的缓和，上屈服点明显增高，而下屈服点影响较小，如图5.1-36所示，所以通常是在材料试验中取下屈服点的原因之一。

试样尺寸大小对试验结果也有影响，一般是随试样直径减小，其抗拉强度和断面收缩率有所增加，如经淬火和低温回火非均质结构高强度钢，试样直径由 $\phi5$ mm 减到 $\phi0.8$ mm 时，其 Z 可增加 30% ~ 50%。对脆性材料的尺寸效应更为明显。

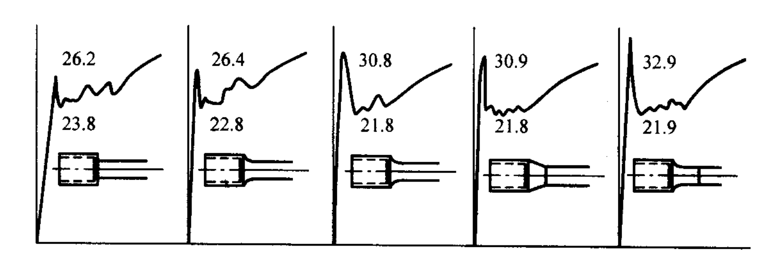


图 5.1-36 屈服强度与屈服点的关系

对低碳钢板的矩形截面试样，其断后伸长率与断面收缩率较横截面积相等的圆形试样为小。同时矩形截面试样的 A、Z 受试样宽厚比（b/a）的影响，如图5.1-37所示。一般取 b/a 的比例控制在 1 ~ 4 较为合适。

试样表面粗糙度不同，对塑性较好的材料来说影响不明显。但对塑性较差或脆性金属材料，将有明显影响，随表面粗糙度的增加而使强度和塑性指标都有所降低。

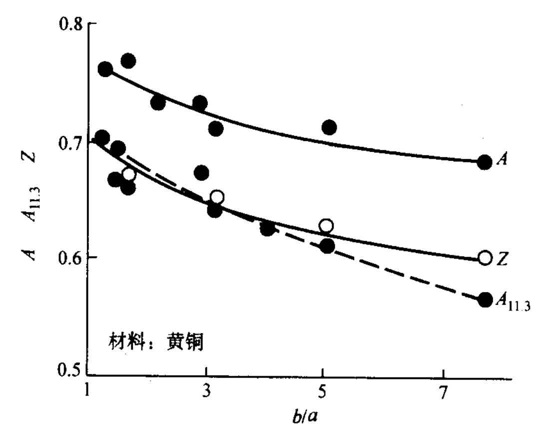


图 5.1-37 试样 b/a 对塑性的影响

5 塑料拉伸性能试验

塑料的拉伸性能是塑料力学性能中最重要、最基本的性能之一。几乎所有的塑料都要考核拉伸性能的各项指标，这些指标为工程设计、塑料原材料及塑料的成形工艺的质量控制提供了依据。塑料原材料合格与否，塑料的成形工艺是否合理，将直接决定该塑料的拉伸性能，因此可以通过拉伸试验进行检验。如拉伸强度、断裂伸长率等。从这些测试值的高低，可对该塑料的质量做出正确评价。试验方法采用国家标准 GB/T 1040—1992《塑料拉伸性能试验方法》。

5.1 试样

塑料标准试样的类型共有Ⅰ型、Ⅱ型、Ⅲ型、Ⅳ型4种，试样尺寸见图5.1-38及表5.1-4。

图5.1-38中厚度的选择：仲裁试验时建议Ⅰ型试样，厚度采用 d = 4 mm；Ⅱ型试样采用 d = 2 mm；Ⅲ型试样端部 d_0 = 6.5 mm，中间平行部分 d_1 = 3.2 mm；Ⅳ型试样厚度 d_0 = 2 ~ 10 mm。

5.2 试验速度

拉伸速度对试验结果有很大影响，所以应当慎重选择。硬而脆的塑料对速度比较敏感宜用低速。伸长率大的塑料可选择较高的试验速度。应选取使试样在 0.5 ~ 5 min 试验时间内断裂的最低速度。塑料拉伸性能试验方法国家标准规定的拉伸试验速度有：A、B、C、D、E、F、G、H、I 等9种拉伸速度，见表5.1-5。

允许按被测材料的产品标准要求选择拉伸试验速度。如果试验委托方对速度有要求的，可以按照委托方要求进行，委托方要求的速度符合拉伸试验方法标准的，测试报告中不必注明，否则应注明试验速度。

5.3 拉伸应力－应变曲线

塑料的拉伸应力－应变曲线见图5.1-39。

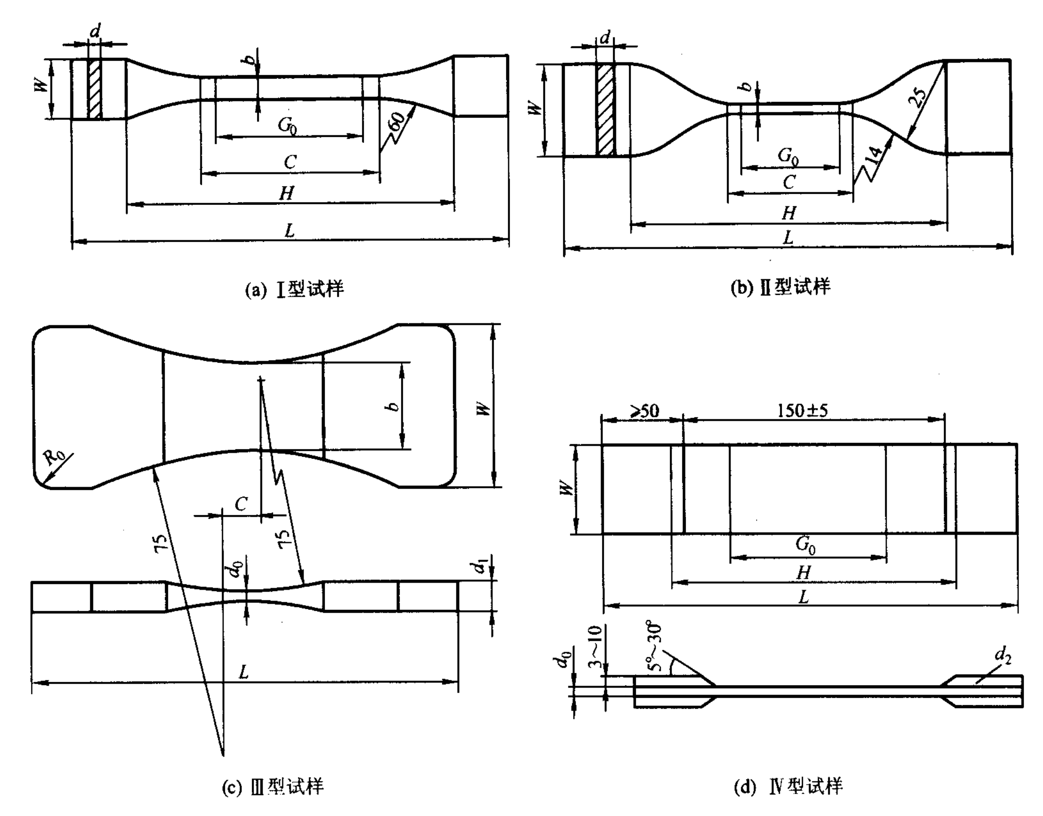
5.4 试验步骤及要点

1）在试样中间平行部分按标距 L_0 = 50 mm 或标距 L_0 = 25 mm 做标线，此标线对测试结果不应有影响。

2）测量试样中间平行部分的宽度和厚度，精确至 0.01 mm。H 型试样中间平行部分的宽度，精确至 0.05 mm。每个试样测量3点，取算术平均值。

3）夹具夹持试样时，要使试样纵轴与上、下夹具中心连线相重合，并且要松紧适宜，以防止试样滑脱或断在夹具内。





(a) Ⅰ型试样　(b) Ⅱ型试样　(c) Ⅲ型试样　(d) Ⅳ型试样

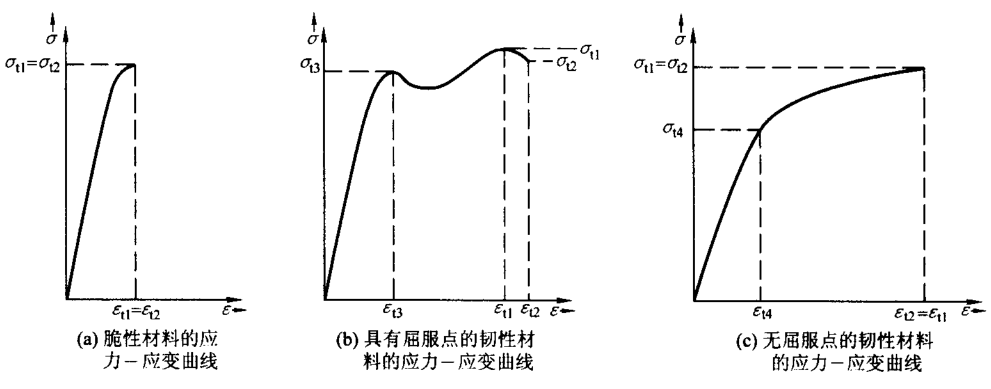
图 5.1-38　标准试样的类型

表 5.1-4　试样类型及尺寸

符号	名称	尺寸/mm			
		Ⅰ型试样	Ⅱ型试样	Ⅲ型试样	Ⅳ型试样
L	总长（最小）	150	115	110±5%	250
H	夹具间距离	115±5.0	80±5		170±5
C	中间平行部分长度	60±0.5	33±2	9.5±5%	
G_0	标距	50±0.5	25±1		100±0.5
W	宽度	20±0.2	25±1	45±5%	25 或 50
b	中间平行部分宽度	10±0.2	6±0.4	25±5%	25 或 50

表 5.1-5　试验速度

项目	速度 /mm·min⁻¹	项目	速度 /mm·min⁻¹	项目	速度 /mm·min⁻¹
速度 A	1±50%	速度 D	10±20%	速度 G	100±10%
速度 B	2±20%	速度 E	20±10%	速度 H	200±10%
速度 C	5±20%	速度 F	50±10%	速度 I	500±10%



(a) 脆性材料的应力－应变曲线　(b) 具有屈服点的韧性材料的应力－应变曲线　(c) 无屈服点的韧性材料的应力－应变曲线

图 5.1-39　拉伸应力－应变曲线

σ_{t1}—拉伸强度；ε_{t1}—拉伸强度时的应变；σ_{t2}—拉伸断裂应力；ε_{t2}—断裂时的应变；σ_{t3}—拉伸屈服应力；ε_{t3}—屈服时的应变；σ_{t4}－偏置屈服应力；ε_{t4}－偏置屈服时的应变。

4）选定试验速度，进行试验。

5）记录屈服时的负荷，或断裂负荷及标距间伸长。若试样断裂在中间平行部分之外时，此试样作废。

5.5　试验结果的计算和表示

（1）拉伸强度或拉伸断裂应力或拉伸屈服应力或偏置屈服应力计算公式为：

$$\sigma_t = \frac{F}{bd} \tag{5.1-36}$$

式中，σ_t 为拉伸强度或拉伸断裂应力或拉伸屈服应力或偏置屈服应力，MPa；F 为最大负荷或断裂负荷或屈服负荷或偏置屈服负荷，N；b 为试样宽度，mm；d 为试样厚度，

mm。

(2) 屈服伸长率或断裂伸长率 ε（%）计算

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \qquad (5.1\text{-}37)$$

式中，L 为试样断裂时标线间距离，mm；L_0 为试样原始标距，mm。

(3) 拉伸弹性模量的测量

1) 拉伸弹性模量的测量必须在被测试样的弹性变形范围内，ISO 527 和 ASTMD 638 试验方法标准中规定了在拉伸应变 $\varepsilon = 0.05\% \sim 0.25\%$ 范围内，为此测试过程中必须使用引伸计。一般变形放大倍数为 1 000。

2) 将引伸计安装在长度千分尺上进行校正，引伸计的标距如果是 50 mm 的，校正范围可以取 0～0.5 mm，其应变测量范围 $0.5 \div 50 = 1\%$，完全可以满足测量应变要求。

3) 将试样安装在试验机上，并将引伸计固定在试样上，开动试验机并记录应力－应变曲线。

4) 在拉伸应力－应变曲线初始斜率直线部分上 $\varepsilon = 0.000\,5 \sim 0.002\,5$ 范围内分别取 σ_2、σ_1 两点。

5) 拉伸弹性模量 E 按下式计算

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \qquad (5.1\text{-}38)$$

式中，E 为拉伸弹性模量，MPa；σ_2、σ_1 分别为拉伸应力，MPa；ε_2、ε_1 分别为对应 σ_2 和 σ_1 的拉伸应变，%。

(4) 测试结果

以算术平均值表示，应力和强度取 3 位有效数字，应变取 2 位有效数字。如需要计算标准偏差按下式计算

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \overline{X})}{n - 1}} \qquad (5.1\text{-}39)$$

式中，S 为标准偏差值；X_i 为单个测定值；$\overline{X}$ 为一组测定值的算术平均值；n 为试样数；i 取 1～n。

编写：杨晓华（福州大学）



第2章 材料扭转、弯曲与压缩性能

众所周知，在静载下工作的机件或构件，尽管加载方式不同，但失效行为的基本规律是相同的，即存在弹性变形，弹塑性变形和断裂三个阶段。因此，和静拉伸一样，在压缩、扭转、弯曲等其它静载下，也都存在着各种失效抗力的性能指标，如弹性模量、屈服强度、形变硬化模数、强度极限和塑性指标、形变功等。只是由于加载方式不同，即应力状态不同，这些性能指标存在着各自的特点。

从联合强度理论的力学状态图可知，对强度、塑性各不相同的各种金属材料，只有选择与应力状态相适应的试验方法进行试验时，才能显示出不同材料性能上的特点。如图5.2-1所示的 *ABC* 三种材料，材料 *A* 除了在侧压（相当于压入法硬度试验时的应力状态）时表现为切断式的韧性断裂外，在其它加载方式下均表现为正断式的脆性断裂。显然，对这种材料进行拉伸、弯曲、扭转试验时，除了得到一个断裂强度值外，其他性能数据是无法得知的。普通灰铸铁、淬火高碳钢就属于这种材料。材料 *B* 除了在单向拉伸时表现为正断式的脆性断裂外，在其它较“软”的应力状态下均表现为切断式的韧性断裂。显然，对于这种材料，要取得它的除断裂强度以外的其它性能指标，就应该进行扭转试验，而不能单纯进行拉伸试验。淬火低温回火高碳钢和某些结构钢就属于这种材料。材料 *C* 在所有加载方式下，包括单向拉伸，都表现为切断式的韧性断裂，当然对这种材料，只要进行单向拉伸试验，就可以获知强度、塑性等性能指标。生产上大部分退火、正火、调质结构钢和某些低合金结构钢都属于这种情况。这也正是单向拉伸试验在生产上得到广泛应用的原因。

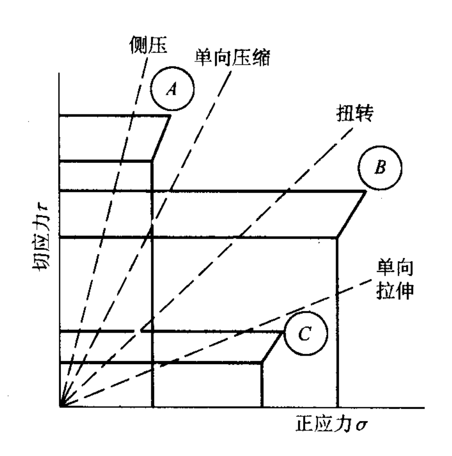


图 5.2-1 应力状态图

下面分别叙述扭转、弯曲、压缩等静加载试验的特点。

1 扭转试验

1.1 扭转试验的特点

1）扭转时应力状态软性系数 $\alpha=0.8$，因此可以测定那些在拉伸时表现为脆性或低塑性的金属材料的塑性，如淬火低温回火的工具钢和某些结构钢，使它们有可能处于韧性状态，便于进行各种力学性能指标的测定和比较。

2）用圆柱形试样进行扭转试验时，从试验开始直到试样破坏为止，在试样整个长度上其塑性变形在宏观上始终是均匀进行的，不像静拉伸那样会出现缩颈现象。试样自始至终保持为均匀的圆柱形，其截面及试样工作长度基本保持原有大小不变。这样，就使我们有可能很好地测定那些高塑性材料直至断裂前的形变能力和形变抗力，以及它们之间的相互关系，如退火低碳钢的扭转曲线（扭转负荷与扭转变形曲线），如图5.2-2所示。

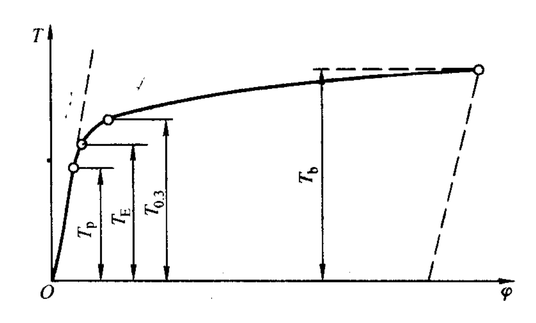


图 5.2-2 扭转负荷－变形曲线

3）扭转试验可以明显地区别金属最终的断裂方式是正断还是切断。

沿着与试样轴线垂直的截面破断，断口平整，有经过塑性变形后的痕迹（通常有表现为回旋状的塑变痕迹），这是由于切应力作用而造成的切断，见图5.2-3a。

沿着与试样轴线成45°角破断，断口呈螺旋状，如图5.2-3（b）所示。这是由于正应力作用造成的正断。

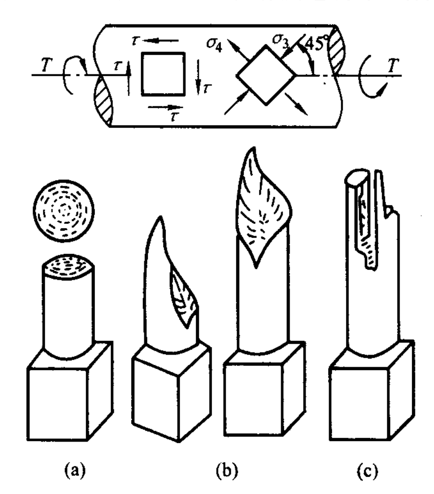


图 5.2-3 扭转破断形式

根据试样破断后的断口形状特征我们可以判断产生破断的原因是由于正应力超过了材料的宏观正断抗力 σ_k 引起的呢，还是由于切应力达到了材料的宏观切断抗力 τ_k 所引起的。

正由于扭转时正应力与切应力的比值近于1，而生产上大部分金属结构材料的 $\sigma_k>\tau_k$，所以扭转是测定这些材料切断抗力的最可靠的试验方法。这一点是其它任何试验方法所不能相比的。

图5.2-3c为层状破断，其特点是顺着试样的轴线形成纵向的剥层或裂纹。当存在较多的非金属夹杂物或偏析的金属材料经过轧压、锻造或拉拔后，顺着轧压、拉拔方向进行扭转试验时，常常会出现这种断口，因为沿着与试样轴线平行

方向上的金属的切断抗力降低了。

4）由于有较大的切应力存在，所以扭转试验也被广泛用来研究有关金属起始塑性变形的带有局部性质的问题（即起始塑性变形的非同时性问题），如弹性后效、弹性滞后环等弹性不完整性问题。

5）对于低塑性材料，扭转试验对反映其缺陷，特别是表面缺陷是很敏感的。如渗碳淬火低温回火后检验表面渗碳层质量，淬火低温回火工具钢检验其表面显微裂纹等。

6）扭转试验的缺点是截面上的应力分布不均匀，在表面处最大，愈往心部愈小。对显示金属体积性缺陷，特别是靠近心部的材质缺陷不敏感。

综合上述特点可见，无论对塑性金属材料或脆性金属材料，扭转试验都能如实地、比较客观地反映各种力学性能指标，揭露和显示许多其它试验方法很难做到，或不能做到的有关金属形变能力、形变抗力和断裂等行为的特点。因此，扭转试验是评定金属力学性能的重要试验方法之一。

1.2 金属材料扭转时的力学性能

图5.2-2所示 $T-\varphi$ 曲线（或称扭转图），是在如图5.2-4所示的直径为 d_0、标距长度为 L_0 的实心圆柱形试样上测得的。

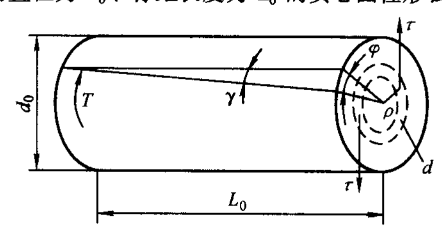


图5.2-4 扭转试样扭转变形示意图

φ 代表相距为 L_0 的两截面间的相对扭转角。因为面积元 dF 上的内力 τdF 对轴心的力矩为 $\tau dF\rho$，截面上这些力矩的总和应等于扭矩 T，即

$$T=\int_F \tau dF\rho=\frac{\tau}{\rho}\int_F \rho^2 dF \tag{5.2-1}$$

而 $\int_F \rho^2 dF$ 为截面对于形心的极惯性矩 I_p。因此式(5.2-1)可写成 $T=\frac{\tau}{\rho}I_p$。这样，扭转载荷下的切应力就是

$$\tau=\frac{T\rho}{I_p} \text{或} \tau=\frac{T}{W} \tag{5.2-2}$$

式中，W 为抗扭截面系数。对于实心圆杆：$I_p=\frac{\pi}{32}d_0^4$；$W=\frac{\pi}{16}d_0^3$。对于空心圆杆（外径 d_0，平行长度部分的管壁厚度为 a_0）：$I_p=\frac{\pi d_0^3 a_0}{4}\left(1-\frac{3a_0}{d_0}+\frac{4a_0^2}{d_0^2}-\frac{2a_0^3}{d_0^3}\right)$；$W=\frac{\pi d_0^2 a_0}{2}\left(1-\frac{3a_0}{d_0}+\frac{4a_0^2}{d_0^2}-\frac{2a_0^3}{d_0^3}\right)$。而扭转载荷下的切应变是

$$\gamma=\frac{\varphi\rho}{L_e} \tag{5.2-3}$$

知道了 τ 和 γ，我们便可以得到

切变模量 $$G=\frac{\Delta TL_e}{\Delta\varphi I_p} \tag{5.2-4}$$

规定非比例扭转应力 $$\tau_p=\frac{T_p}{W} \tag{5.2-5}$$

扭转屈服强度 $$\tau_s=\frac{T_s}{W} \tag{5.2-6}$$

抗扭强度 $$\tau_b=\frac{T_b}{W} \tag{5.2-7}$$

1.3 扭转性能指标的测试方法

（1）试样

圆柱形扭转试样的形状和尺寸如图5.2-5所示。

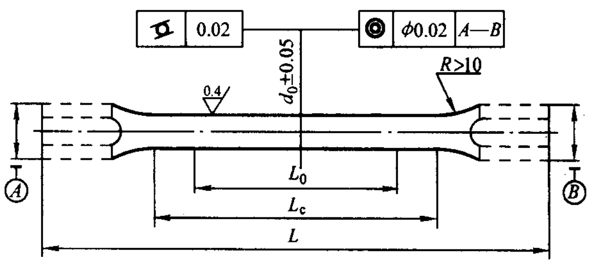


图5.2-5 圆形扭转试样

试样的头部形状和尺寸应适合试验机夹头夹持。推荐采用直径为10 mm，标距分别为50 mm和100 mm，平行长度分别为70 mm和120 mm的试样。如采用其他直径的试样，其平行长度应为标距加上两倍直径。由于扭转试验时试样外表面切应力最大，对于试样表面的细微缺陷比较敏感，因此，对试样表面的粗糙度要求较拉伸试样高。试样表面应是光滑，不应有氧化物及其他缺陷。表面粗糙度 $R_a \leqslant 0.4$ μm。制备试样时，应避免过热和冷加工对材料表面性能的影响。

管形试样的平行长度应为标距加上两倍直径。其直径和壁厚的尺寸公差及内外表面粗糙度应符合有关标准或协议要求。试样应平直。试样两端应间隙配合塞头，塞头不应伸进其平行长度内。塞头的形状可参照GB/T 228—2002的附录D。试样尺寸的测量应根据GB/T 10128—1988选择量具，并至少测三点直径值，取其算术平均值。

（2）试验设备

1）扭转试验机　允许使用不同类型的机械式或电子式扭转试验机。试验机扭矩示值相对误差应不大于±1%，试验机应能在规定的速度范围内控制试验速度，对试样连续施加扭矩，加卸力应平稳、无振动、无冲击。试验机应具有良好的读数稳定性，在30 s内保持扭矩恒定。试验机应由计量部门定期进行检定。

2）扭转计　允许使用不同类型的扭转计测量扭角，如镜式扭转计、表式扭转计、电子型扭转计等，推荐使用电子型扭转计。扭转计标距偏差应不大于±0.5%，并能牢固地装卡在试样上，试验过程中不发生滑移；扭转计示值线性误差应不大于±1%。扭转计应定期进行标定。

（3）试验条件

1）试验温度　试验应在10～35℃的室温下进行，对温度要求严格的试验，试验温度应控制在23℃±5℃。

2）扭转试验速度　屈服前控制应在6°～30°/min范围内某个尽量恒定的值，屈服后不大于360°/min。速度的改变应无冲击。

（4）试验步骤

1）切变模量 G 的测定

① 图解法　安装试样并装卡扭转计，按规定的试验速度对试样连续施加扭矩，同时记录扭矩－扭角曲线。记录时扭矩轴比例的选择应使扭矩－扭角曲线的弹性直线段的高度超过扭矩轴量程的1/2以上。扭角轴放大倍数的选择应使扭矩－扭角曲线弹性直线段与扭矩轴的夹角不小于40°为宜。在记录的曲线图上（图5.2-6），借助直尺的直边确定最佳弹性直线段。读取该直线段的扭矩增量 ΔT 和相应的扭角增量 $\Delta\varphi$。按式(5.2-8)计算切变模量 G

$$G=\frac{\Delta TL_e}{\Delta\varphi I_p} \tag{5.2-8}$$



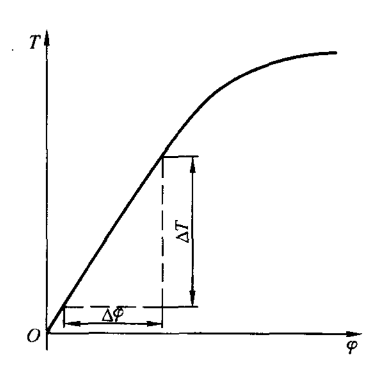


图 5.2-6 扭矩－扭角曲线

② 逐级加载法 试验时，首先对试样施加预扭矩，预扭矩一般不超过预期规定非比例扭转应力 $\tau_{p0.015}$ 的 10%。装上扭转计并调整零点。在弹性直线段范围内，用不少于 5 级等扭矩对试样加载。记录每级扭矩和相应的扭角。读取每对数据对的时间以不超过 10 s 为宜。计算出每级扭角增量。按式（5.2-8）计算切变模量 G。详细计算见 GB/T 10128—1988 附录 B。

2）规定非比例扭转应力的测定

① 图解法 试验时，安装试样并装卡扭转计，按规定的试验速度对试样连续施加扭矩，同时记录扭矩－扭角曲线，见图 5.2-7。应选择适当的扭矩轴比例，使所要测定的应力对应的扭矩处于扭矩轴量程的 1/2 以上。选择扭角轴的放大倍数应使图 5.2-7 中的 OC 段长度大于 5 mm。在记录的扭矩－扭角曲线图上，延长弹性直线段与扭角轴交于 O 点起，截取 OC 段（$OC = 2nL_e\gamma_p/d_0$）。过 C 点作弹性直线段的平行线 CA 交曲线于 A 点，A 点所对应的扭矩即为规定非比例扭矩 T_p。按式（5.2-9）计算规定非比例扭转应力 τ_p。

$$\tau_p = \frac{T_p}{W} \tag{5.2-9}$$

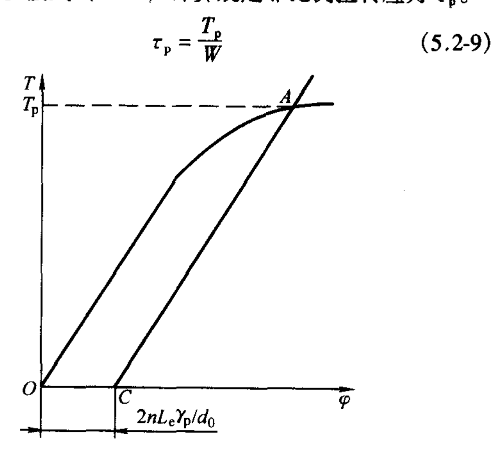


图 5.2-7 扭矩－扭角曲线

② 逐级加载法 试验时，首先对试样施加预扭矩，预扭矩一般不超过预期规定非比例扭转应力 $\tau_{p0.015}$ 的的 10%。装上扭转计并调整零点。在相当于规定非比例扭转应力 $\tau_{p0.015}$ 的 70%～80% 以前，施加大等级扭矩，以后施加小等级扭矩，小等级扭矩应相当于不大于 10 MPa 的切应力增量。读取各级扭矩和相应的扭角。读取每对数据对的时间以不超过 10 s 为宜。从各级扭矩下的扭角读数中减去计算得到的弹性部分扭角，即得非比例部分扭角。施加扭矩直至得到非比例扭角等于或稍大于所规定的数值为止。用内插法求出精确的扭矩，按式（5.2-9）计算规定非比例扭转应力 τ_p。

3）屈服点、上屈服点和下屈服点的测定 采用图解法或指针法进行测定（仲裁试验采用图解法）。试验时，对试样连续施加扭矩，同时记录扭矩－扭角曲线或直接观测试验机扭矩度盘指针的指示或数显器读数。当首次扭角增加而扭矩不增加（保持恒定）时的扭矩为屈服扭矩 T_s，首次下降前的最大扭矩为上屈服扭矩 T_{su}，屈服阶段中最小扭矩为下屈服扭矩 T_{sl}。屈服点、上屈服点和下屈服点的计算公式如下

$$\tau_s = \frac{T_s}{W} \tag{5.2-10}$$

$$\tau_{su} = \frac{T_{su}}{W} \tag{5.2-11}$$

$$\tau_{sl} = \frac{T_{sl}}{W} \tag{5.2-12}$$

4）抗扭强度的测定 试验时，对试样连续施加扭矩，同时记录扭矩－扭角曲线，直至试样扭断。从记录的扭矩－扭角曲线或试验机扭矩度盘上读取试样扭断前所承受的最大扭矩 T_b。按式（5.2-13）计算抗扭强度。

$$\tau_b = \frac{T_b}{W} \tag{5.2-13}$$

5）最大非比例切应变的测定 试验时，对试样连续施加扭矩，同时记录扭矩－扭角曲线，直至试样扭断。从记录的扭矩－扭角曲线上过试样断裂点 K 作曲线的弹性直线段的平行线 KJ 交扭角轴于 J 点（见图 5.2-8），J 点对应的扭角为最大非比例扭角 φ_{max}，最大非比例切应变 γ_{max}（%）的计算如下

$$\gamma_{max} = \frac{\varphi_{max} d_0}{2L_e} \times 100\% \tag{5.2-14}$$

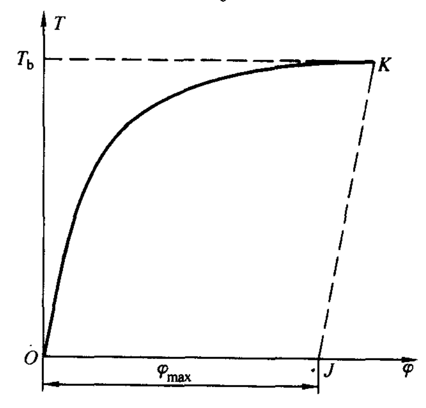


图 5.2-8 扭矩－扭角曲线

6）试验结果 上述性能指标的测试和计算结果按 GB/T 8170《数值修约规则》进行修约，G 修约到 100 MPa，τ 值修约到 1 MPa，γ_{max} 修约到 0.5%。

2 弯曲试验

2.1 弯曲试验特点

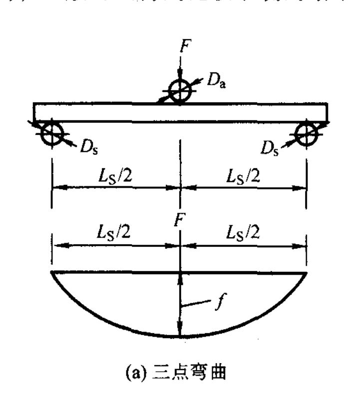
工程上有很大一部分在静载荷下工作的零件或构件是在弯曲载荷作用下工作的。因此，进行弯曲试验可以直接模拟这些零件的服役情况。

弯曲试验主要用来检验材料在受弯曲载荷作用下的性能，适用于测定脆性和低塑性材料的强度指标，同时用挠度表示塑性，能明显地显示脆性或低塑性材料的塑性，所以弯曲试验很适于评定脆性和低塑性材料，如铸铁、硬质合金、工具钢等。是一种常用的试验方法。

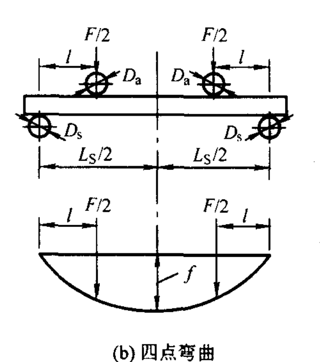
弯曲试验时，试样横截面上的应力应变分布是不均匀的，表面的应力应变最大，可以较灵敏地反映材料的表面缺陷情况，常用来检查材料的渗碳热处理及高频淬火等表面处

理的表面质量。

弯曲试验依其加载方式可分为集中加载（三点弯曲）和等弯矩弯曲（四点弯曲）两种，如图 5.2-9a、b 所示。用后一种加载方式进行试验时，一般可以得到比较准确的结果，同时也能较好地反映材料的品质，因为弯矩均匀地分布在试样两臂之间的工作长度上。试验时试样会在该长度上任何薄弱处破坏，而用前一种加载方式时，则总是在集中载荷 F 的施载处破断。



(a) 三点弯曲



(b) 四点弯曲

图 5.2-9　弯曲试验示意图

2.2　脆性和低塑性材料的弯曲力学性能测定

(1) 试样

弯曲试验采用圆形截面试样和矩形截面试样。试样的形状、尺寸、公差及表面要求应按标准 GB/T 14452—1993 的规定选用。

灰铸铁弯曲试样按 JB/T 7945—1999 选用圆形截面试样，尺寸常用直径 $d = 30$ mm，$L = 340$ mm 的标准弯曲试样，也可选用标准附录 B 中的直径 $d = 20$ mm、13mm、10 mm 或 45 mm（相应的 $L = 240$ mm、160 mm、130 mm、500 mm）的辅助弯曲试样。

对于硬金属试样，可对四条长棱进行 45°角倒棱，倒棱宽度不应超过 0.5 mm。

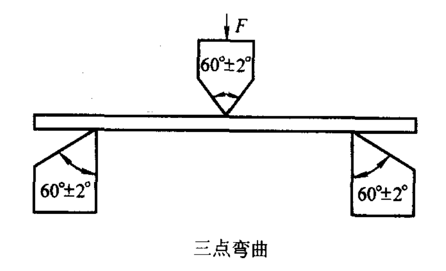
进行比对试验时，试样的截面形状、尺寸和跨距应相同。

试样样坯切取、机加工以及尺寸公差和表面质量、尺寸测量方法应符合有关标准或协议的规定。

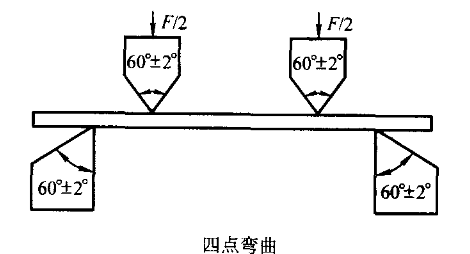
(2) 试验设备

1) 试验机　各种类型的 1 级压力或万能试验机均可使用。试验机应能在规定的速度范围内控制试验速度，加卸力应平稳、无振动、无冲击。试验时，弯曲试验装置不应发生相对移动和转动。试验机应配备记录弯曲力－挠度曲线的装置。应由计量部门定期进行检定。

2) 弯曲试验装置　三点弯曲和四点弯曲试验装置和薄板试样用三点弯曲和四点弯曲试验装置见图 5.2-9、图 5.2-10。试验装置中的支承滚柱直径 D_s 和施力滚柱直径 D_a 根据试样尺寸按 GB/T 14452—1993 的规定选用，薄板试样采用的支承刀的刀刃半径 R 和施力刀的刀刃半径 R 根据 GB/T 14452—1993 的规定选用。试验时，滚柱应能绕其轴线转动，但不应发生相对位移。两支承滚柱（或支承刀）间和施力滚柱（或施力刀）间的距离应分别可调节，并带有指示距离的标记，跨距应精确到 ± 0.5%。滚柱的硬度应不低于试样的硬度，其表面粗糙度值 R_a 应不大于 0.8 μm。



三点弯曲



四点弯曲

图 5.2-10　弯曲试验示意图

3) 挠度计　应根据所测弯曲力学性能指标按 GB/T 14452～1993 的表 6 选用相应精确度的挠度计。挠度计应定期参照 GB/T 12160—2002 的规定进行标定，标定时挠度计工作状态应尽可能与试验工作状态相同。

4) 安全防护装置　试验时应在弯曲试验装置周围装设安全防护装置，以防试验时试样断裂碎片飞出伤害试验人员或损坏设备。

(3) 试验条件

试验应在室温 10～35℃下进行。对温度要求严格的试验，试验温度应控制在 23℃ ± 5℃。试验时，弯曲应力速率应控制在 3～30 MPa/s 范围内某个尽量恒定的值。

(4) 试验步骤

1) 弯曲弹性模量的测定

① 人工记录法　将挠度计装在试样中间的测量位置上，试样对称地安放于弯曲试验装置上，对试样施加相当于 $\sigma_{pb0.01}$（或 $\sigma_{rb0.01}$）10%以下的预弯曲力 F_0，并记录此力和跨距中点处的挠度，然后对试样连续施加弯曲力，直至相当于 $\sigma_{pb0.01}$（或 $\sigma_{rb0.01}$）的 50%。记录弯曲力增量 ΔF 和相应的挠度增量 Δf。按式（5.2-15）或（5.2-16）计算弯曲弹性模量 E_b。

三点弯曲试验

$$E_b = \frac{L_s^3}{48I}\left(\frac{\Delta F}{\Delta f}\right) \tag{5.2-15}$$

四点弯曲试验



$$E_b = \frac{l\ (3L_s^2 - 4l^2)}{48I}\left(\frac{\Delta F}{\Delta f}\right) \qquad (5.2\text{-}16)$$

式中，I 为试样截面对中性轴的惯性矩，对圆形截面试样 $I = \frac{1}{64}\pi d^4$；矩形截面试样 $I = \frac{1}{12}bh^3$。

② 图解法　将试样对称地安放于弯曲试验装置上，挠度计装在试样中间的测量位置上，对试样连续施加弯曲力，同时采用自动方法连续记录弯曲力－挠度曲线，见图 5.2-11。直至超过相应于 $\sigma_{pb0.01}$（或 $\sigma_{rb0.01}$）的弯曲力。记录时，建议力轴比例和挠度轴放大倍数的选择，宜使曲线弹性直线段与力轴的夹角不小于 40°，弹性直线段的高度应超过力轴量程的 3/5。在记录的曲线图上，借助于直尺的直边确定最佳弹性直线段。读取该直线段的弯曲力增量 ΔF 和相应的挠度增量 Δf。按式（5.2-15）或（5.2-16）计算弯曲弹性模量 E_b。

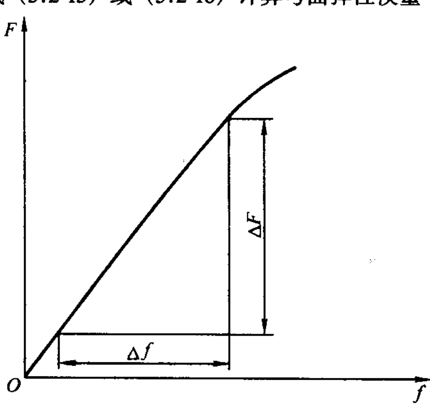


图 5.2-11　图解法测定弯曲弹性模量

2）规定残余弯曲应力的测定　试验时，将试样对称地安放于弯曲试验装置上，并对其施加相应于预期 $\sigma_{rb0.01}$ 的 10%的预弯曲力 F_0，测量跨距中点的挠度，记取此时挠度计的读数作为零点。对试样连续或分级施加弯曲力，并将其卸除至预弯曲力 F_0，测量残余挠度。反复递增施力和卸力，直至测量的残余挠度达到或稍超过规定残余弯曲应变相应的挠度。用线性内插法按式（5.2-17）求出相应于规定残余弯曲形变的弯曲力 F_{rb}。

$$F_{rb} = F_{n-1} + \left(\frac{F_n - F_{n-1}}{f_n - f_{n-1}}\right)(f_{rb} - f_{n-1}) \qquad (5.2\text{-}17)$$

式中的残余挠度 f_{rb} 按式（5.2-18）或（5.2-19）计算。

三点弯曲试验

$$f_{rb} = \frac{L_s^2}{12Y}\varepsilon_{rb} \qquad (5.2\text{-}18)$$

四点弯曲试验

$$f_{rb} = \frac{(3L_s^2 - 4l^2)}{24Y}\varepsilon_{rb} \qquad (5.2\text{-}19)$$

规定残余弯曲应力 σ_{rb} 按式（5.2-20）或（5.2-21）计算

三点弯曲试验

$$\sigma_{rb} = \frac{F_{rb}L_s}{4W} \qquad (5.2\text{-}20)$$

四点弯曲试验

$$\sigma_{rb} = \frac{F_{rb}l}{2W} \qquad (5.2\text{-}21)$$

式中，n 为挠度放大倍数；L_s 为跨距，mm；L_e 为挠度计跨距，mm；ε_{rb} 为规定残余弯曲应变；l 力为臂，mm；Y 为试样弯曲时中性面至弯曲外表面的最大距离，mm。

3）抗弯强度的测定　将试样对称地安放于弯曲试验装置上，对试样连续施加弯曲力，直至试样断裂。从试验机测力度盘上或从记录的弯曲力－挠度曲线上读取最大弯曲力 F_{bb}，按式（5.2-22）或（5.2-23）计算抗弯强度 σ_{bb}：

三点弯曲试验

$$\sigma_{bb} = \frac{F_{bb}L_s}{4W} \qquad (5.2\text{-}22)$$

四点弯曲试验

$$\sigma_{bb} = \frac{F_{bb}l}{2W} \qquad (5.2\text{-}23)$$

4）断裂挠度的测定　将试样对称地安放于弯曲试验装置上，挠度计装在试样中间的测量位置上，对试样连续施加弯曲力，直至试样断裂，测量试样断裂瞬间跨距中点的挠度，此挠度即为断裂挠度 f_{bb}。测定断裂挠度一般可与测定抗弯强度在同一试验中进行。可以利用试验机横梁位移来测定断裂挠度，但应对试验机柔度等因素的影响加以修正。

5）规定非比例弯曲应力 σ_{pb} 的测定　规定非比例弯曲应力 σ_{pb} 常采用图解法测定。试验时，将挠度计装在试样中间的测量位置上。试样对称地安放于弯曲试验装置上，对试样连续施加弯曲力，同时记录弯曲力－挠度曲线，见图 5.2-12。力轴每毫米所代表的应力应不大于 15 MPa，并使所测的 F_{pb} 点处于力轴量程的 1/2 以上。挠度放大倍数 n 的选择应使曲线上的 OC 段长度不小于 15 mm。在记录的曲线图上，自弹性直线段与挠度轴的交点 O 起，截取相应于规定非比例弯曲应变 ε_{pb} 所对应的挠度 OC 段。OC 段长度按式（5.2-24）或（5.2-26）计算。过 C 点作弹性直线段的平行线 CA 交曲线于 A 点，A 点所对应的力即为规定非比例弯曲力 F_{pb}，见图 5.2-12。规定非比例弯曲应力 σ_{pb} 按公式（5.2-25）或（5.2-27）计算。

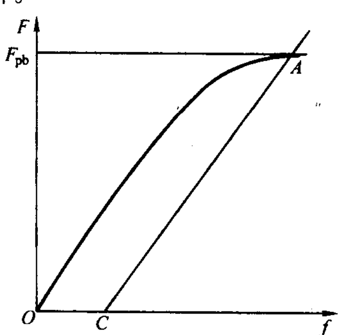


图 5.2-12　图解法测定规定非比例弯曲应力

三点弯曲试验

$$OC = nL_s^2\varepsilon_{pb}/12Y \qquad (5.2\text{-}24)$$

$$\sigma_{pb} = F_{pb}L_s/4W \qquad (5.2\text{-}25)$$

四点弯曲试验

$$OC = n\ (3L_s^2 - 4l^2)\ \varepsilon_{pb}/24Y \qquad (5.2\text{-}26)$$

$$\sigma_{pb} = F_{pb}l/2W \qquad (5.2\text{-}27)$$

公式（5.2-18）～（5.2-27）中的 Y、W：

圆形横截面试样

$$Y = d/2 \qquad W = \frac{1}{32}\pi d^3 \qquad (5.2\text{-}28)$$

矩形横截面试样

$$Y = h/2 \qquad W = \frac{1}{b}bh^2 \qquad (5.2\text{-}29)$$

可以使用计算机等装置自动测定弯曲力学性能而无须绘出弯曲力－挠度曲线。

6）真实规定非比例弯曲应力和真实抗弯强度的测定　前面的强度测定应用的公式是在材料服从虎克定律的情况下导出并应用到弯曲试样表面发生塑性变形范围的，这在工程应用上是允许的。实际上弯曲试样表面发生塑性变形时，试样横截面上的正应力 σ 与该点到中性层的距离 Y 已失去比例

关系，如需要测定材料的真实规定非比例弯曲应力和真实抗弯强度，GB/T 14452—1993 的附录 A 给出了脆性断裂和低塑性断裂金属材料矩形横截面试样在四点弯曲试验中测定真实规定非比例弯曲应力和真实抗弯强度的方法。

(5) 试验结果及修约

对于圆形、矩形横截面试样，一般每个试验点需试验 3 个试样；对于薄板试样，每个试验点至少试验 6 个试样。试验时，拱面向上和向下各试验 3 个试样。对于硬金属试样，可对四条长棱进行 45°角倒棱，倒棱后，用试样倒棱前横截面尺寸计算弯曲弹性模量和弯曲应力时，其值偏小，应进行修正。修正方法是将倒棱修正系数 a 乘以用试样倒棱前横截面尺寸计算的性能值。倒棱修正系数 a 的计算公式见 GB/T 14452—1993 的附录 B 倒棱修正系数。测试和计算结果的数值修约方法应按 GB/T 8170《数值修约规则》进行修约。

退火、正火、调质等碳结构钢或合金结构钢进行弯曲试验时，通常达不到破坏程度，因此，除特殊需要外，对这些塑性金属材料通常不进行弯曲试验，而仍采用拉伸试验。

对于脆性金属材料来说，弯曲试验不存在如拉伸时的所谓试样歪斜对试验结果的影响问题。因此目前在铸铁和部分工具钢的性能鉴别上，常采用这种试验方法来测定材料的破坏强度，以及在一定程度上比较这些材料的塑变能力。

弯曲试验之所以在铸铁质量检查中采用较多，除上述原因外，还因为由铸铁铸成的机器零件的强度主要取决于表面部分的组织状态。而铸铁表面部分的石墨化程度最小，硬度最高，所以采用衡量表面性能较敏感的弯曲试验（弯曲试验和扭转试验一样，应力沿截面的分布是表面处最大，愈往心部愈小），能提供铸件表面强度的特性。

铸铁弯曲试验通常都采用三点弯曲集中加载方式。试样浇注成直径 30 mm、长 650 mm 或 340 mm 的圆柱形试样。表面保持铸态原状不加工。试验时支座间跨距为 600 mm（650 mm长试样），或 300 mm（340 mm 长试样）。加载速度不大于 0.1 mm/s。不同牌号灰铸铁的弯曲强度 σ_{bb} 通常在 275 ~ 510 MPa 范围内，其挠度 f_{600} 约为 6 ~ 9 mm，f_{300} 约为 2 ~ 9 mm。这里 f_{600} 和 f_{300} 是指相应于跨距为 600 mm 或 300 mm时测定的挠度。

由于弯曲试验对表面缺陷比较敏感，所以也常用来比较和鉴定渗碳等表面化学热处理、高频淬火等表面热处理零件的材料质量和表层强度等性能的差异。

实际应用中，利用高碳钒钢（T10V）淬火后，回火温度与抗弯强度 σ_{bb} 和抗扭强度 τ_b 之间的关系，可解决凿岩机活塞花键崩齿、杆部疲劳折断、端面麻点剥落和花键侧磨损等问题。为正确合理地选定回火温度而作的试验。由图 5.2-13

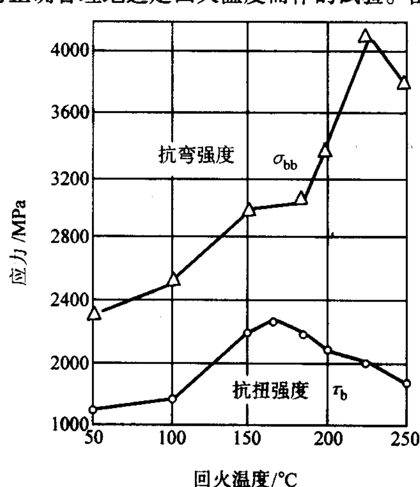


图 5.2-13 T10V 钢淬火后回火温度与抗弯强度、抗扭强度的关系

可见，抗扭强度 τ_b 的峰值（最大值）出现在 160℃回火态，而抗弯强度 σ_{bb} 的峰值则出现在较高的 230℃回火态。由于活塞失效问题中的首要矛盾是崩齿和折断。只有在这两个问题解决以后，麻点剥落问题才可能上升为主要矛盾，当麻点剥落即接触疲劳问题解决之后，最后才轮到解决磨损问题。活塞原工艺为 160℃回火，由图可知，按照原工艺，活塞的表面淬硬层是 τ_b 有余而 σ_{bb} 不足。而就抗崩齿和折断来说，恰恰要求有足够的 σ_{bb}。于是将回火温度提高到 230℃。生产实践证明，疲劳折断不再发生，崩齿现象大为减少。

2.3 塑料的弯曲试验

弯曲试验主要用于测量材料在受弯曲负荷作用时的弯曲强度和变形的大小，是质量控制、设计和选材的重要参考指标。

(1) 试验原理

弯曲试验有两种加载方法：三点弯曲和四点弯曲试验方法。其中三点弯曲试验已被制定成国家标准（见 GB/T 9341—2000《塑料弯曲性能试验方法》）。在三点弯曲试验时，试样置于两支座上，并在两支座的中点处对试样施加一可测量的集中负荷，使试样产生弯曲应力和变形，并使试样在最大弯矩处及其附近破坏。这种加载法由于弯矩分布不均匀，某些部位的缺陷不易显示出来，且存在剪力的影响，但由于加载方法简单，试样挠度测量方便，得到广泛应用。

(2) 试样尺寸

1) 标准试样　试样可采用注塑、模塑或由板材经机械加工成矩形截面的标准试样：长 80 mm ± 2mm；宽 10 mm ± 0.5 mm；厚 4 mm ± 0.2 mm。

2) 非标准试样　由于试料的限制不可能加工成标准试样时，试样应符合下列规定：

① 试样的长度为厚度的 20 倍以上；

② 试样的宽度由表 5.2-1 选定。

表 5.2-1 试样宽度 mm

标称厚度	宽度	标称厚度	宽度
$1 < h \leq 3$	25 ± 0.5	$10 < h \leq 20$	20 ± 0.5
$3 < h \leq 5$	10 ± 0.5	$20 < h \leq 35$	35 ± 0.5
$5 < h \leq 10$	15 ± 0.535	$35 < h \leq 50$	50 ± 0.5

3) 厚度小于 1 mm 的试样不适于进行弯曲试验；厚度大于 50 mm 的板材，应单面加工成 50 mm，试验时保留的原表面为拉伸面。各向异性材料应沿纵横方向分别取样。试样受负荷的方向应与材料实际使用时受弯曲负荷的方向一致。

(3) 试验方法要点

1) 调节跨距　跨距为试样厚度的 16 ± 1 倍，跨距测量准确至 0.5%以内。

2) 调节试验速度

① 标准试样的速度为（2.0 ± 0.4）mm/min。

② 非标准试样的试验速度由下式计算

$$v = \frac{S_r L^2}{6h} \tag{5.2-30}$$

式中，v 为试验速度，mm/min；S_r 为应变速率，指在单位时间内，外层纤维相对变形的改变量。一般取每分钟 0.01；L 为跨距，mm；h 为试样厚度，mm。

3) 选择负荷测量范围　负荷应在满量程 10% ~ 90% 范围内。压头与试样应为线接触，并保证与试样宽度的接触线垂直于试样长度方向。

(4) 挠度的测定

挠度是在弯曲过程中，试样跨度中心的顶面或底面偏离原始位置的距离。一般在测定弯曲强度的同时测定挠度，即在试验机的记录装置绘制的负荷 – 挠度曲线上测定挠度。也



可通过将百分表装在试验机台座上测量压头的位移，或将百分表装在试验机立柱上测量试验机横梁位移来测定挠度。其方法是：开动试验机，当压头与试样表面接触时将百分表调整至零位，此时挠度为零；接着试验机按规定速度加载，此时百分表指针移动的数值即为相应负荷下的挠度。

(5) 弯曲强度的测定

① 在规定挠度等于试样厚度的 1.5 倍时或之前出现断裂的试样，记录其断裂弯曲负荷及挠度。

② 在达到规定挠度而不断裂的试样，记录达到规定挠度时的负荷。如果产品标准允许超过规定的挠度，则继续进行试验，直至试样破坏或达到最大负荷，记录此时的负荷及挠度。

③ 在达到规定挠度之前，能指示最大负荷的试样，记录其最大负荷及挠度。

④ 凡试样断裂在试验跨度三等分中间部分以外的应作废，则需另增补试样。

矩形试样弯曲强度的测定方法如下：

① 弯曲应力（或定挠度弯曲应力或弯曲强度）由下式计算

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} \tag{5.2-31}$$

② 弯曲应变由下式计算

$$\varepsilon_f = \frac{6fh}{L^2} \times 100 \tag{5.2-32}$$

式中，σ_f 为弯曲应力，定挠度弯曲应力或弯曲强度，MPa；ε_f 为弯曲应变，%；F 为试样所承受的弯曲负荷（定挠度时的负荷，破坏负荷，最大负荷值），N；L 为跨度，mm；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm；f 为挠度，mm。

(6) 弯曲弹性模量的测定

测定弯曲弹性模量时，应连续记录弯曲负荷 F 及对应的挠度值 f，以便绘制出平滑的负荷－挠度曲线。弯曲弹性模量 E，按下式计算

$$E_f = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \tag{5.2-33}$$

式中，σ_2、σ_1 为弯曲应力，在弯曲应力－应变曲线初始斜率直线部分的 $\varepsilon = 0.000\,5 \sim 0.002\,5$ 范围内分别取值，MPa；ε_2、ε_1 分别为 σ_2、σ_1 对应的弯曲应变，%。

将式（5.2-31）中 σ_f 和式（5.2-32）中 ε_f，分别代入式（5.2-33）得

$$E_f = \frac{L^3}{4bh^3} \times \frac{F_2 - F_1}{f_2 - f_1} \tag{5.2-34}$$

式中，F_2 和 F_1 为弯曲负荷，N；f_2 和 f_1 分别是 F_2 和 F_1 时的挠度，mm。

测试结果以算术平均值表示，应力和强度取 3 位有效数字。若需要可以由式（5.1-39）计算标准偏差 S。

3　压缩试验

3.1　压缩试验的工程应用与特点

在工程实际中有很多承受压缩载荷的构件，例如大型厂房的立柱、起重机的支架、轧钢机的压紧螺栓、机器的机座等。这就需要对其原材料进行压缩试验评定。

按实际构件承受压缩载荷的方式可简化为单向压缩、双向压缩和三向压缩。工程中最常见是单向压缩，例如桁架的压杆、起重机的支架等。本节主要研究材料的单向压缩试验，简称压缩试验，压缩试验也是一种常用的试验方法。

在单向静压缩试验时，应力状态的软性系数 $\alpha = 2$。理论上压缩可以看作是反方向的拉伸。因此，金属拉伸试验时所定义的各种性能指标和相应的计算公式，对压缩都保持相同形式。所不同的是，压缩时试样的变形不是伸长而是缩短，截面积不是横向缩小而是横向增大。此外，塑性材料压缩时达不到破坏程度，负荷变形曲线的最后部分一直上升，如图 5.2-14 中曲线 1 所示。所以，压缩试验主要用于脆性材料和低塑性材料，以显示在拉伸、弯曲、扭转试验中所不能显示的材料在韧性状态下工作的行为，如图 5.2-14 中曲线 2 所示。

压缩试验时，试样端部的摩擦力对试验结果有极大影响。这个摩擦力发生在上下压头与试样端面之间。因此试样端面应通过精整加工、涂油或涂石墨粉予以润滑，或者采用特殊设计的压头，使端面的摩擦力减至最小程度。

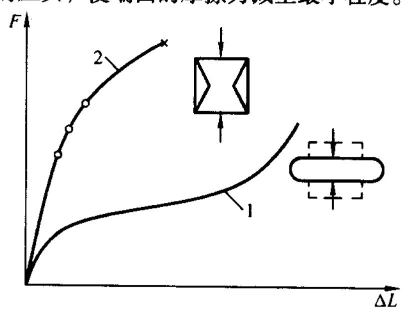


图 5.2-14　压缩负荷－变形曲线
1—塑性材料；2—脆性材料

低碳钢在压缩试验时的应力－应变曲线如图 5.2-15 所示，图中同时以虚线表示拉伸时的应力－应变曲线。可以看出，这两条曲线的前半部分基本重合，低碳钢压缩时的弹性模量、屈服强度等都与拉伸试验的结果基本相同。当应力到达屈服强度以后，试样出现显著的塑性变形，试样的长度缩短，横截面变粗。由于试样两端面与压头间摩擦力的影响，试样两端的横向变形受到阻碍，所以试样被压成鼓形。随着压力的增加，试样愈压愈扁，但并不破坏，因此不能测出其抗压强度。

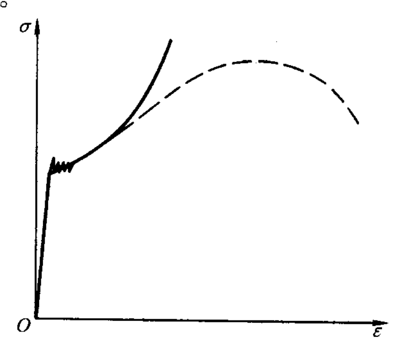


图 5.2-15　低碳钢压缩和拉伸的应力－应变曲线

3.2　压缩性能指标的测试方法

(1) 试样

压缩试样形状和尺寸的设计应保证：在试验过程中标距内为均匀单向压缩；引伸计所测变形应与试样轴线上标距段的变形相等；端部不应在试验结束之前损坏。压缩试样形状和尺寸如图 5.2-16、图 5.2-17、图 5.2-18 所示，也可采用能满足上述要求的其他试样。图 5.2-16、图 5.2-17 为侧向无约束试样，L =（2.5 ~ 3.5）d 的试样适用于测定 R_{pc}、R_{tc}、R_{eHc}、R_{eLc}、R_{mc}；L =（5 ~ 8）d 的试样适用于测定 $R_{pc0.01}$、E_c；L =（1 ~ 2）d 的试样仅适用于测定 R_{mc}。图 5.2-18 为板状试样，需夹在约束装置内进行试验，除脆性材料外，一般不能测定 R_{mc}。

试样原始标距两端分别距端面的距离不应小于试样直径（宽度）的 1/2（测 E_c 时应不小于直径）。板状试样的宽度为 12.5 mm，长度 L 参照国标 GB/T 7314—2005。

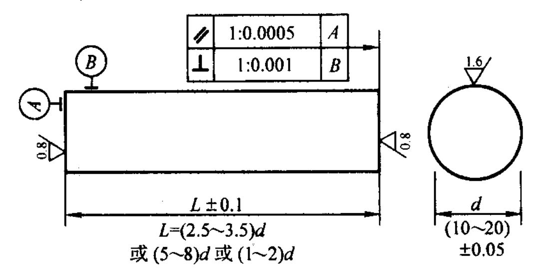


图 5.2-16 圆柱体试样

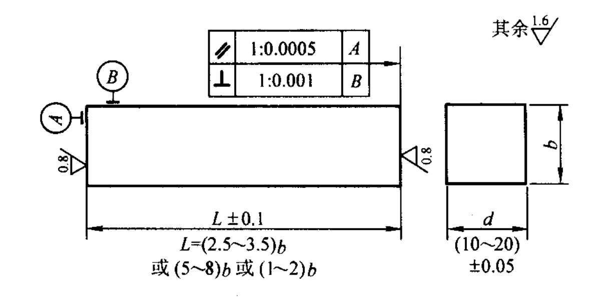


图 5.2-17 正方形柱体试样

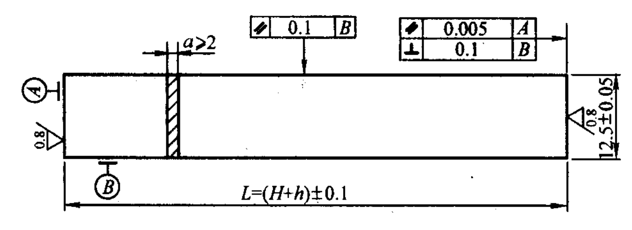


图 5.2-18 矩形板试样

灰铸铁压缩试样按 JB/T 7945—1999 选用图 5.2-16 所示 $d=6\sim25$ mm、$L=d$ 的圆柱体试样。

烧结金属材料压缩试样选用图 5.2-16 所示 $d=13$ mm、$L=d$ 的圆柱体试样。

试样应平直，棱边无毛刺、无倒角。在切取样坯和机加工试样时，应防止因冷加工或热影响而改变材料的性能。对于板材试样，当其厚度为原材料厚度时，应保留原表面，表面不应有划痕等损伤；当试样厚度为机加工厚度时，表面粗糙度应不低于原表面的粗糙度。厚度（直径）在标距内的允许偏差为 1%或 0.05 mm，取其小值。

（2）试验设备

1）试验机　采用万能材料试验机或压力机，其力示值误差不超过 ±1%，上、下压头的表面平行度不低于 1:0.000 2（安装试样区范围内）；试验过程中上、下压头间不应有侧向的相对移动和转动。对于较高硬度的试样应配有硬质材料做成的垫板，以防试验机板面永久变形，垫板两面的平行度不低于 1:0.000 2，表面粗糙度 $R_a \leqslant 0.8\ \mu m$。如偏心压缩的影响较明显，可参照国标 GB/T 7314—2005 配用调平垫块，试验机应能在规定的速度范围内控制试验速度，加卸力应平稳、无振动、无冲击。试验机应有放大和记录力及变形的装置。试验机应由计量部门定期进行检定。

2）约束装置　板状试样压缩试验时，应使用约束装置。约束装置应具备：试样在低于规定的力作用下不发生屈曲；不影响试样轴向自由收缩及宽度和厚度方向的自由胀大；保证试验过程摩擦力为一个定值。

3）引伸计　引伸计应进行标定，标定时引伸计工作状态应尽可能与试验工作状态相同。引伸计的标定按 GB/T 12160—2002《单轴试验用引伸计的标定》的规定进行。经标定的引伸计，在日常试验前应注意检查，如发现异常，应重新标定。

测定规定非比例压缩应变大于或等于 0.05%的规定非比例压缩强度 R_{pc}、规定总压缩强度 R_{tc}、屈服强度 R_{eHc}、R_{eLc} 时，应使用不劣于 1 级准确度的引伸计；测定弹性模量 E_c 和规定非比例压缩应变小于 0.05%的规定非比例压缩强度 R_{pc} 时应使用不劣于 0.5 级准确度的双弓平均引伸计，并将引伸计装夹在试样相对的两侧。

4）安全防护装置　脆性材料试验时应在压缩试验装置周围装设安全防护装置，以防试验时试样断裂碎片飞出伤害试验人员或损坏设备。

（3）试验条件

试验应在室温 10～35℃下进行。

试验速度：在弹性范围，采用应力速率，控制在 1～10 MPa/s 某个尽量恒定的范围内；在明显塑性变形范围，应变速率应控制在 0.000 05～0.000 1/s 范围内。

板状试样应用无腐蚀性的溶剂清洗。装进约束装置前，两侧面与夹板间应铺一层厚度不大于 0.05 mm 的聚四氟乙烯薄膜，或均匀涂一层润滑剂（例如：200 目石墨粉调以适量精密仪表油、二硫化钼等）以减少摩擦。装夹后，应把两端面用细纱布擦干净。安装试样时，试样纵轴中心线应与压头轴线重合。

（4）试验步骤

1）板状试样实际压缩力的测定

① 板状试样夹紧力的选择：根据材料的规定非比例压缩强度 $R_{pc0.2}$（或屈服强度）及板材厚度来选择夹紧力。一般使摩擦力 F_f 不大于 $F_{pc0.2}$ 估计值的 2%；对极薄试样，允许摩擦力达到 $F_{pc0.2}$ 估计值的 5%。只要能保证试验顺利进行，夹紧力越小越好。

② 板状试样实际压缩力的测定：板状试样有侧向约束试验时自动绘制的力－变形曲线，一般初始部分因摩擦力 F_f 影响而呈非线性关系，如图 5.2-19 所示。当力足够大时，摩擦力达到一个定值，此后摩擦力不再进一步影响力－变形曲线。设摩擦力平均分布在试样表面上，则实际压缩力 F 用式（5.2-35）表示

$$F = F_0 - \frac{1}{2}F_f \tag{5.2-35}$$

式中，F_0 为试样上端所受的力，N。

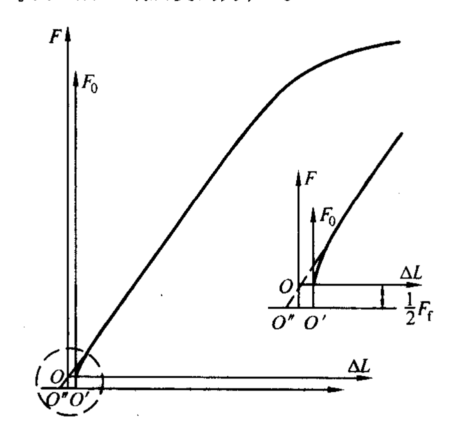


图 5.2-19 实际压缩力坐标系的确定

③ 实际压缩力 F 的确定：在绘制的力一变形曲线图（图 5.2-19）上，沿弹性直线段，反延直线交原横坐标轴于



O''，在原坐标原点 O' 与 O'' 的连线中点上，作垂线交反延的直线于 O 点，O 点即为力—变形曲线的真实原点。过 O 点作平行于原坐标的直线，即为修正后的坐标轴，实际压缩力可在新坐标系上直接判读。

2）规定非比例压缩强度的测定　用图解法。利用力-变形曲线图，力轴每毫米所代表的力应使所测的 F_{pc} 点处于力轴量程的二分之一以上，变形放大倍数的选择应保证图5.2-20上 OC 段的长度不小于5 mm。在绘制的力-变形曲线图上，自 O 点起在变形轴上取 OC 段（$OC=\varepsilon_{pc}L_0n$），过 C 点作平行于弹性直线段的直线 CA 交曲线于 A 点，其对应的力 F_{pc} 为所测规定非比例实际压缩力。规定非比例压缩强度按式（5.2-36）计算

$$R_{pc}=\frac{F_{pc}}{S_0} \tag{5.2-36}$$

式中，F_{pc} 为规定非比例压缩变形的实际压缩力，N；S_0 为试样原始横截面积，mm^2。

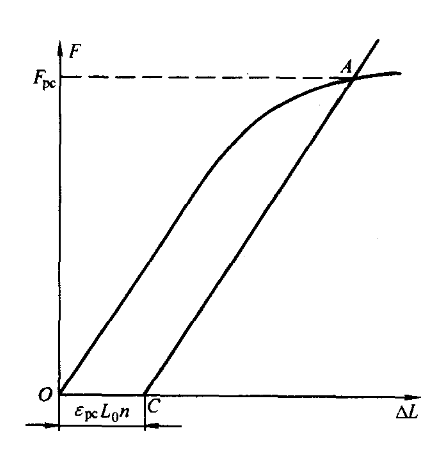


图5.2-20　规定非比例总压缩强度的测定

3）规定总压缩强度的测定　用图解法。力轴每毫米所代表的力应使所测的 F_{tc} 点处于力轴量程的二分之一以上，总压缩变形一般应超过变形轴的二分之一以上。在自动绘制的力—变形曲线图（图5.2-21）上，自 O 点起在变形轴上取 OD 段（$OD=\varepsilon_{tc}L_0n$），过 D 点作与力轴平行的 DM 直线交曲线于 M 点，其对应的力 F_{tc} 为所测规定总压缩力。规定总压缩强度按式（5.2-37）计算

$$R_{tc}=\frac{F_{tc}}{S_0} \tag{5.2-37}$$

式中，F_{tc} 为规定总压缩变形的实际压缩力，N。

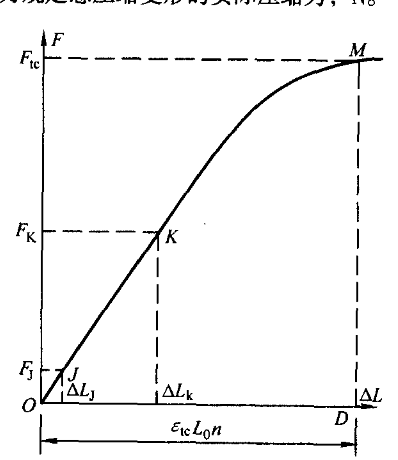


图5.2-21　规定总压缩强度的测定

4）上压缩屈服强度和下压缩屈服强度的测定　用图解法。力轴每毫米所代表的力应使所测的屈服阶段的实际压缩力点处于力轴量程的二分之一以上，变形放大倍数应根据屈服阶段的变形来确定，曲线应至少绘制到屈服阶段结束点，在曲线上判读力首次下降前的最大实际压缩力（F_{eHc}）和不计初始瞬时效应时屈服阶段的最小实际压缩力（F_{eLc}）或屈服平台的恒定实际压缩力（F_{eLc}）。上压缩屈服强度和下压缩屈服强度按式（5.2-38）和式（5.2-39）计算

$$R_{eHc}=\frac{F_{eHc}}{S_0} \tag{5.2-38}$$

$$R_{eLc}=\frac{F_{eLc}}{S_0} \tag{5.2-39}$$

5）抗压强度的测定　试样压至破坏，从力-变形曲线上确定最大实际压缩力 F_{mc}，或测力度盘上读取最大力值 F_{mc}。抗压强度 R_{mc} 按式（5.2-40）计算

$$R_{mc}=\frac{F_{mc}}{S_0} \tag{5.2-40}$$

6）压缩弹性模量的测定　绘制压缩试验的力-变形曲线图，力轴每毫米所代表的力应使力-变形曲线的弹性直线段的高度超过力轴量程的五分之三以上，变形放大倍数应大于500倍。在力-变形曲线图上，取弹性直线段上的 J、K 两点（点距应尽可能长），见图5.2-21。读取对应的力 F_J、F_K，变形 ΔL_J、ΔL_k。压缩弹性模量 E_c 按式（5.2-41）计算

$$E_c=\frac{(F_K-F_J)\ L_0}{(\Delta L_k-\Delta L_J)\ S_0} \tag{5.2-41}$$

7）灰铸铁压缩率 ε_c 的测定　灰铸铁试样压缩时的塑性，以压缩试验的相对压缩率 ε_c（%）表示，按式（5.2-42）计算：

$$\varepsilon_c=\left(1-\frac{L_u}{L_0}\right)\times 100\% \tag{5.2-42}$$

其中 L_0、L_u 为试验前、后的试样高度。

（5）试验结果

试验测定的性能结果数值应按相关产品标准的要求进行修约。如未规定具体要求，测得的弹性模量值至少保留3位有效数字；其余应力值<200 MPa，修约至1 MPa；应力值在200～1 000 MPa的，修约至5 MPa；应力值>1 000 MPa的，修约至10 MPa。当试验出现下列情况之一者，试验结果无效，应补做同样数量的试验。

① 试样未达到所求性能前，发生屈曲者。

② 试样未达到所求性能前，端部就局部压坏以及试样在凸耳部分或标距外断裂者。

试验后，试样上显出冶金缺陷（如分层、气泡、夹渣及缩孔等），应在原始记录及报告中注明。

3.3　塑料的压缩试验

由于塑料具有优异的减震性和摩擦磨损性能，广泛地应用于轴承、衬垫等零部件，因此，压缩性能试验常常是首选的测试项目。同时，塑料的压缩性能也是基本的力学性能之一，是生产过程的质量控制和工程设计的重要依据。

（1）试样尺寸

试样应根据有关标准或供需双方的协定，用注射、模压成型或机械加工成型制备。

试样应采用正方形、长方形、圆柱形或圆管柱形截面柱体。试样两端面与加荷方向垂直，其平行度应小于试样高度的0.1%。试样表面应无可见缺陷。

1）试样高度

① 细长比的定义　以横截面积均匀的实心圆柱体的高度与最小回转半径之比称为细长比。其详细的计算公式可参



考 GB/T 1041—1992 附录 A。

② 矩形柱体试样的高度 h 计算

$$h=\frac{\lambda}{3.46}b \qquad (5.2\text{-}43)$$

式中，h 为矩形柱体试样的高度，mm；λ 为细长比；b 为矩形柱体横截面短边边长，mm。

③ 圆柱体试样的高度 h 计算

$$h=\frac{\lambda}{4}d \qquad (5.2\text{-}44)$$

式中，h 为圆柱体试样的高度，mm；λ 为细长比；d 为圆柱体直径，mm。

对标准试样细长比 λ 取 10，如果试样在试验过程中发生了扭曲现象，细长比 λ 可降低为 6。

标准试样尺寸（见下表 5.2-2）

表 5.2-2　标准试样尺寸

试样形状	高度 h/mm	尺寸/mm
正方形柱体	30	横截面尺寸 $a\times a$：$(10.4\pm0.2)\times(10.4\pm0.2)$
矩形柱体	30	横截面尺寸 $a\times b$：$(10.4\pm0.2)\times(15.0\pm0.2)$
圆柱体	30	圆柱体直径 d：12.0 ± 0.01
圆管柱体	32	圆管内径 d_1：8.0 ± 0.01；圆管外径 d_2：12.0 ± 0.01

2）**试样数量**　各向同性材料每组试样 5 个，各向异性材料按测试方向每组试样 5 个。

（2）试验设备

所用试验机应有能自动对中装置的压缩夹具和变形指示器。

（3）试验步骤

将试样放在试验机的两压板之间，使试样的中心线通过两压板表面中心，调整压板表面与试样的端面相接触，并确保试样端面与压板表面相平行，此时作为测定压缩变形的零点；按照要求调整好试验速度，开动试验机；记录压缩变形和诸如试样破坏的瞬间所承受的负荷、屈服负荷或偏置屈服负荷和达到应变值为 25% 时的负荷等。在测定压缩弹性模量时，应在试验过程中以适当间隔读取施加的负荷值和对应的变形值，并以负荷为纵坐标，形变为横坐标绘制出负荷－形变曲线，有些试验机可自动绘制负荷－形变或应力－应变曲线；然后由初始直线部分的斜率求得压缩弹性模量。

（4）试验结果的计算

1）压缩强度、压缩屈服强度、压缩偏置屈服强度和规定应变时的压缩强度按下式计算

$$\sigma=\frac{F}{S_0} \qquad (5.2\text{-}45)$$

式中，σ 为压缩强度、压缩屈服强度、压缩偏置屈服强度或规定应变时的压缩强度，MPa；F 为相应应力或强度的负荷值，N；S_0 为试样的原始横面积，mm^2。

2）压缩应变和压缩屈服强度时的压缩应变 ε（%）按下式计算

$$\varepsilon=\frac{H_0-H}{H_0}\times100\% \qquad (5.2\text{-}46)$$

式中，ε 为压缩应变，%；H 为压缩过程中任何时刻试样的高度，mm；H_0 为试样的原始高度，mm。

3）**压缩弹性模量**　压缩弹性模量为压缩应力－应变曲线初始直线部分的斜率，测定时应使用引伸计，引伸计校正时应放大 1 000 倍。试样的两端面不平行或不垂直试样的轴线会引起很大的测量误差。

压缩弹性模量 E 按照下式计算

$$E=\frac{\sigma_2-\sigma_1}{\varepsilon_2-\varepsilon_1} \qquad (5.2\text{-}47)$$

式中，σ_2、σ_1 为压缩应力，在压缩应力—应变曲线初始直线部分的 $\varepsilon=0.000\,5\sim0.002\,5$ 范围内分别取值，MPa；ε_2、ε_1 分别为 σ_2、σ_1 对应的压缩应变，%。

（5）测试结果

以每组试样的算数平均值表示，压缩强度、压缩应力、压缩弹性模量和压缩应变取 3 位有效数字。若需要可以由式（5.1-39）计算标准偏差 S。

编写：杨晓华（福州大学）



第3章　材料的硬度试验

1　材料的硬度试验方法

1.1　布氏硬度

用压入法测定材料的硬度，又分布氏硬度、洛氏硬度和维氏硬度等三种测定方法。不论是哪种方法测得的硬度值，均表征材料表面抵抗外物压入时引起塑性变形的能力。布氏硬度是应用最广泛的压入型硬度试验方法之一。

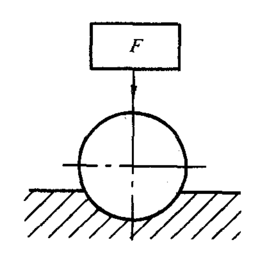
1.1.1　布氏硬度测定的原理

用一定直径的硬质合金球施加试验力压入试样表面，经规定保持时间后卸除试验力，于是在试件表面留下压痕（见图5.3-1），单位压痕表面积上所承受的试验力即定义为布氏硬度值（HBW）。已知施加的试验力 F（单位为 N），压头直径 D，只要测出零件表面上的压痕深度 h 或直径 d（单位为 mm），即可按下式求出布氏硬度值。

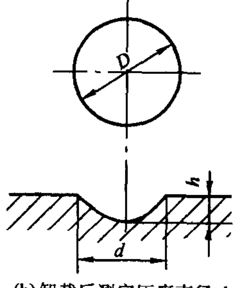
$$HB = 0.102\frac{F}{A} = 0.102\frac{F}{\pi ph} = 0.102\frac{2F}{\pi D\left(D-\sqrt{D^2-d^2}\right)} \tag{5.3-1}$$

式（5.3-1）表明，当试验力和压头直径一定时，压痕直径越大，则布氏硬度越低，即材料的变形抗力越小；反之，布氏硬度值越高，材料的变形抗力越高。

由于材料的硬度不同，试件的厚度不同，所以在测定布氏硬度时往往要选用不同直径的压头和试验力。在这种情况下，要在同一材料上测得相同的布氏硬度，或在不同的材料上测得的硬度可以相互比较，则压痕的形状必须几何相似。图5.3-2表示用两个直径不同的压头 D_1 和 D_2，在不同的试验力 F_1 和 F_2 的作用下，压入试件表面的情况。要使两个压痕几何相似，则两个压痕的压入角应相等。由图5.3-2可见，



(a) 硬质合金球压入试样表面



(b) 卸载后测定压痕直径 d

图5.3-1　布氏硬度试验的原理

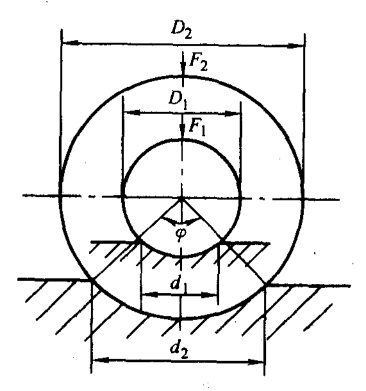


图5.3-2　压痕几何相似

$$\frac{1}{2}d = \frac{1}{2}D\sin\frac{\varphi}{2} \tag{5.3-2}$$

$$d = D\sin\frac{\varphi}{2} \tag{5.3-3}$$

代入式（5.3-1）得

$$HB = 0.102\frac{F}{D^2}\frac{2}{\pi\left(1-\sqrt{1-\sin^2\frac{\varphi}{2}}\right)} \tag{5.3-4}$$

由此可见，当布氏硬度相同时，要保证压入角相等，则 F/D^2 应为常数。这就是根据压痕几何相似要求，对 F 和 D 之间的关系所作的规定。国标 GB/T 231.1—2002 根据材料的种类及布氏硬度范围，规定了不同材料的试验力－压头球直径平方的比例值，见表5.3-1。

表5.3-1　布氏硬度（HBW）试验时的 F/D^2 值选择表

材料	HBW	$0.102F/D^2$
钢、镍合金、钛合金		30
铸铁	<140 ≥140	10 30
铜及其合金	<35	5
	35~200	10
	>200	30
轻金属及其合金	<35	2.5
	35~80	5 10 15
	>80	10 15
铅、锡		1

对于铸铁的试验。压头直径一般为2.5 mm，5 mm 和 10 mm

布氏硬度试验前，应根据试件的尺寸选定压头直径。试件的厚度应大于压痕深度的8倍。在试件尺寸足够时，应尽可能选用10 mm直径的压头。然后再根据材料及其硬度范围，参照表5.3-1选择 $0.102F/D^2$ 之值，从而算出试验需用试验力 F 之值。应当指出，压痕直径 d 应在（0.24～0.60）D 范围内，所测硬度方为有效；若 d 值超出上述范围，则应另选 $0.102F/D^2$ 之值，重作试验。

布氏硬度测试在布氏硬度试验机上进行。测试时必须保持所加试验力与试件表面垂直，施加试验力应均匀平稳，不得有冲击和振动。在试验力作用下的保持时间也有规定，对黑色金属应为10～15 s，有色金属为30 s，对 HBW<35 的材料为60 s。这是因为测定较软材料的硬度时，会产生较大的塑性变形，因而需要较长的保持时间。卸除试验力后，测定压痕直径，代入式（5.3-4），即可求得 HBW 之值。为使用方便，按式（5.3-4）制出布氏硬度数值表。测得压痕直径后，即可查表求得 HBW 之值，并用下列符号表示：HBW 之前的数字表示硬度值，其后的数字表示试验条件，依次为压头直径、试验力和保持时间。例如，500HBW5/750，表示用硬质合金球。压头直径5 mm，加压750 kgf（7.355 kN），保持10～15 s（保持时间为10～15 s，不加标注），测得布氏硬度值为500。



1.1.2　布氏硬度测定的试验方法

(1) 试样

试样表面应是光滑平面，不应有氧化物及外来污染物，尤其不应有油脂。试样表面应能保证压痕直径的精确测量，表面粗糙度 $R_a \leqslant 1.6\ \mu m$。制备试样时，应避免过热和冷加工对材料表面性能的影响。试样厚度应满足标准规定的要求，避免出现背面可见变形痕迹。试样最小厚度与压痕平均直径的关系见国标 GB/T 231.1—2002 附录 A。

(2) 试验设备

布氏硬度计、压头及压痕测量装置必须符合有关规定，硬度计必须经国家计量部门定期检定。

(3) 试验条件

试验应在 10～35℃的室温下进行，对温度要求严格的试验，试验温度应控制在 23℃±5℃。

(4) 试验步骤

1) 将试样稳固地放置在测试台上，保证在试验过程中不会发生位移和弯曲变形。

2) 平稳施加试验力，不得有冲击和震动，试验力作用方向应与试样表面垂直。施加力的时间为 2～8 s。

3) 按规定时间保持施加力。试验力保持时间允许误差 ±2 s。

4) 卸载。

5) 在两个相互垂直方向测量压痕直径，用它们的算术平均值计算或查表得硬度值。

6) 压痕中心距试样边缘距离不小于压痕平均直径的 2.5 倍，两压痕中心距离不小于压痕平均直径的 3 倍。

(5) 试验结果

计算的布氏硬度值大于 100 时，修约至整数，布氏硬度值大于 10～100 时，修约至一位小数，布氏硬度值小于 10 时，修约至两位小数。

1.1.3　布氏硬度的特点和适用范围

由于测定布氏硬度时采用较大直径的压头和试验力，因而压痕面积大，能反映出较大范围内材料各组成相的综合平均性能，而不受个别相和微区不均匀性的影响。故布氏硬度分散性小。重复性好，特别适合于测定像灰铸铁和轴承合金这样的具有粗大晶粒或粗大组成相的材料硬度。

使用硬质合金球作压头时，测定的布氏硬度上限为 650HBW。

1.2　洛氏硬度

1.2.1　洛氏硬度试验原理

洛氏硬度是直接测量压痕的深度，并以压痕深浅表示材料的硬度。这是与布氏硬度定义的主要不同之点。常用的洛氏硬度的压头有两类：即顶角为 120°的金刚石圆锥体和直径为 1.5875 mm 或 3.175 mm 的硬质合金球压头。测洛氏硬度时先加初试验力 F_0，然后再加主试验力 F_1，所加的总试验力大小，视被测材料的软硬而定。采用不同压头并施加不同的试验力，可以组成不同的洛氏硬度标尺。生产上常用的为 A，B 和 C 三种标尺，其中又以 C 标尺用得最普遍。用这三种标尺测得的硬度分别记为 HRA、HRB 和 HRC。此外还有 D，E，F，G，H，K 标尺。

测定洛氏硬度时，采用金刚石圆锥体或硬质合金球压头，先加初试验力 F_0（见图 5.3-3），压入试样表面的深度为 1，以此作为测定压痕深度的基准。然后再加上主试验力 F_1，压头再压入表面深度为 2，表盘上的指针逆时针方向转到相应的刻度。经规定保持时间后，卸除主试验力 F_1 以后，表面变形中的弹性部分将回复，压头将回升一定高度 3，表盘上的指针将相应地回转。最后，在试件表面留下的残余压痕深度为 4。以该残余压痕深度计算洛氏硬度。

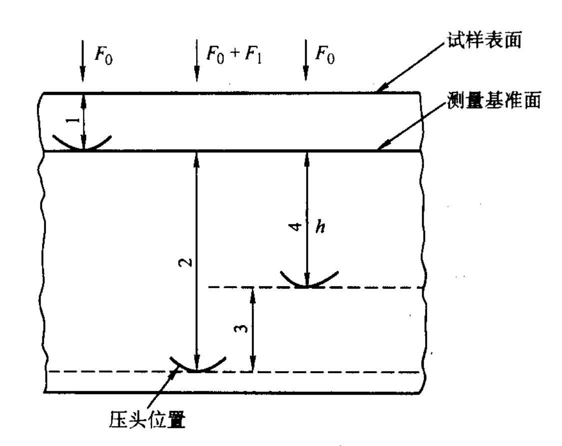


图 5.3-3　洛氏硬度试验过程的示意图

HRA、HRC、HRD　洛氏硬度 = 100 − h/0.002　(5.3-5)

HRB、HRE、HRF、HRG、HRH、HRK

洛氏硬度 = 130 − h/0.002　(5.3-6)

HRN、HRT　表面洛氏硬度 = 100 − h/0.001　(5.3-7)

这样的定义与人们的思维习惯相符合，即材料愈硬，压痕的深度愈小；反之，压痕深度大。可以很方便地按公式 (5.3-5～5.3-7) 所表示的洛氏硬度与深度 h 之间的线性关系，制成洛氏硬度标尺，装在洛氏硬度计上。在主试验力卸除后，即可由洛氏硬度标尺上直接读出洛氏硬度值。

不同的洛氏硬度标尺表示采用不同的压头、不同的试验力测定的材料洛氏硬度值，它们适用于不同的硬度范围，试验时，应根据材料选择相应的标尺，洛氏硬度标尺详见国标 GB/T 230.1—2004。

洛氏硬度测试时，试件表面应为平面。当在圆柱面或球面上测定洛氏硬度时，测得的硬度值比材料的真实硬度要低，故应加以修正。不同标尺的洛氏硬度，其修正量不同，详见 GB/T 230.1—2004 附录 C、附录 D。

1.2.2　洛氏硬度试验方法

(1) 试样

试样表面应是光滑平面，不应有氧化物及外来污染物，尤其不应有油脂。试样表面粗糙度 ≤0.8 μm。制备试样时，应避免过热和冷加工对材料表面性能的影响。试验时应避免出现背面可见变形痕迹。对于用金刚石圆锥压头进行的试验，试样或试验层厚度应不小于残余压痕深度的 10 倍，对于用球压头进行的试验，试样或试验层厚度应不小于残余压痕深度的 15 倍，详细厚度要求见国标 GB/T 230.1—2004 附录 B。对于试样厚度小于 0.6 mm 至产品标准中给出的最小厚度的产品和对硬度在 80HR30T 以下的薄试件进行试验，试验规范见国标 GB/T 230.1—2004 附录 A。

(2) 试验设备

洛氏硬度计、压头及压痕测量装置必须符合国标 GB 230.2—2004 有关规定，硬度计必须经国家计量部门定期检定。

(3) 试验条件

试验应在 10～35℃的室温下进行，对温度要求严格的试验，试验温度应控制在 23℃±5℃。根据不同材料选择试验标尺。试验前一般应使用与试样硬度值相近的标准试块对硬度计进行校验。

(4) 试验步骤

1) 将试样稳固地放置在刚性测试台上，保证在试验过程中不会发生位移和弯曲变形。同时保证试验力与试样表面垂直。应对圆柱形试样作适当支承，如放置在洛氏硬度值不低于 60HRC 的带有 V 型槽的钢支座上，尤其应注意使压头、试样、V 型槽与硬度计支座中心对中。



2）使压头与试样表面接触，无冲击和振动地施加初试验力 F_0，初试验力保持时间不应超过3 s。试验力施加时，指针或指示线不得超过硬度计规定范围，否则应卸除初始试验力，在试样的其他位置重新进行试验。

3）将测量装置调整至基准位置，即调整示值指示器至零点。

4）施加主试验力，从初试验力 F_0 施加至总试验力 F 的时间应不小于1秒且不大于8秒。

5）总试验力 F 保持时间为4 s±2 s。然后卸除主试验力 F_1，保持初试验力 F_0，经短时间稳定后，进行读数。对于低硬度材料经协商试验力保持时间可以延长，允许偏差±2 s。

6）从相应的标尺刻度上读出硬度值。也可根据国标GB 230.2—2004表2中给出的公式由残余压痕深度 h 计算出。

7）试验过程中，硬度计应避免受到冲击和振动。

8）压痕中心距试样边缘距离不小于压痕平均直径的2.5倍，且不小于1 mm，两压痕中心距离不小于压痕平均直径的4倍，且不小于2 mm。

9）如无其他规定，每个试样上的试验点数不少于4点，第1点不计。

（5）试验结果

洛氏硬度值读数应精确到0.5个洛氏硬度单位。对于在圆柱面和球面上测得的硬度值，应按照GB/T 230.1—2004附录C、附录D进行修正。

1.2.3 洛氏硬度的优缺点及其应用

洛氏硬度测定具有以下优点：①因为硬度值可从硬度机的表盘上直接读出，故测定洛氏硬度更为简便迅速，工效高；②对试件表面造成的损伤较小，可用于成品零件的质量检验；③因加有预试验力，可以消除表面轻微的不平度对试验结果的影响。洛氏硬度的缺点主要是洛氏硬度的人为定义，使得不同标尺的洛氏硬度值无法相互比较。再则，由于压痕小，所以洛氏硬度对材料组织不均匀性很敏感，测试结果比较分散，重复性差，因而不适用具有粗大、不均匀组织材料的硬度测定。但是，洛氏硬度测定时采用金刚石或钢球作压头，可根据材料的软硬选用不同的主试验力。因此，洛氏硬度可用于测定各种不同材料的硬度。

对于测定极薄的工件和表面硬化层，如氮化及金属镀层等的硬度，可采用表面洛氏硬度计。其操作方法与普通洛氏硬度计相同。

1.3 维氏硬度

1.3.1 维氏硬度试验原理

维氏硬度试验原理与方法基本上与布氏硬度相同，也是根据单位压痕表面积上所承受的试验力来定义硬度值的。但测定维氏硬度所用的压头为金刚石制成的正四棱锥体，两相对面间的夹角为136°。根据所用试验力范围不同，分为维氏硬度、小负荷维氏硬度和显微维氏硬度。测定维氏硬度时，也是以一定的试验力将压头压入试件表面，保持一定的时间后卸除试验力，于是在试件表面上留下压痕，如图5.3-4所示。根据试验力 F（N）和测得两个压痕对角线的算术平均值 d（mm），代入下式求得维氏硬度（HV）。

$$HV = 0.102\frac{F}{S} = 0.102\frac{2F\sin\dfrac{136°}{2}}{d^2} \approx 0.189\,1\frac{F}{d^2} \qquad (5.3\text{-}8)$$

维氏硬度试验时，所加的试验力为49.03 N，98.07 N，196.1 N，294.2 N，490.3 N和980.7 N等6种。分别记为HV5，HV10，HV20，HV30，HV50和HV100。小负荷维氏硬度试验时，所加的试验力为1.961 N，2.942N，4.903 N，9.807 N，19.61N和29.42 N等6种。分别记为HV0.2，HV0.3，HV0.5，HV1，HV2和HV3。显微维氏硬度试验时，推荐试验力为0.09807 N，0.1471 N，0.1961 N，0.2454 N，0.4903N和0.9807N等6种。分别记为HV0.01，HV0.015，HV0.02，HV0.025，HV0.05和HV0.1。当试验力一定时，即可根据 d 值，算出维氏硬度值。试验时只要测量压痕两对角线长度的平均值，即可查表求得维氏硬度。维氏硬度的表示方法与布氏硬度的相同，例如，640HV30/20前面的数字为硬度值，后面的数字依次为所加试验力和保持时间。保持时间为10～15 s可不标注。

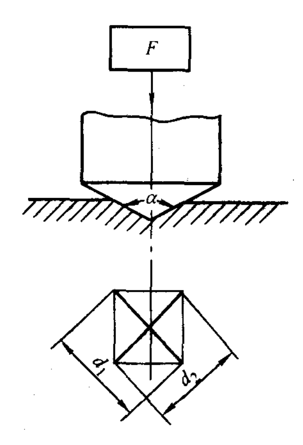


图5.3-4 维氏硬度试验原理图

维氏硬度特别适用于表面硬化层和薄片材料的硬度测定。选择试验力时，应使硬化层或试件的厚度大于1.5d。若不知待试的硬化层的厚度，则可在不同的试验力下按从小到大的顺序进行试验，若试验力增加，硬度明显降低，则必须采用较小的试验力，直至两相邻试验力得出相同结果时为止。若已知待试层的厚度和预期的硬度，可参照图5.3-5选择试验力。当待测试件厚度较大，应尽能选用较大的试验力，以减小对角线测量的相对误差和试件表面层的影响，提高维氏硬度测量的精度。但对于＞500 HV的材料，试验时不宜采用490.3 N以上的试验力，以免损坏金刚石压头。测很薄试件的维氏硬度，可选用更小的试验力。

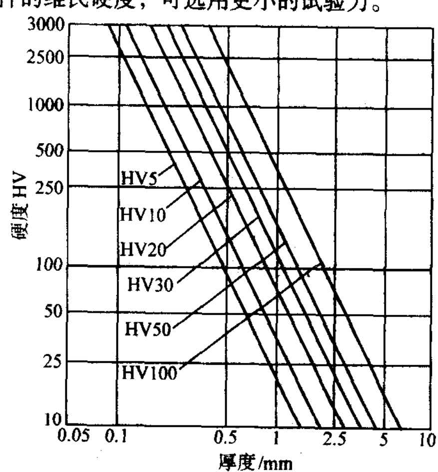


图5.3-5 试验力、硬度值与试样最小厚度之间的关系

1.3.2 维氏硬度试验方法

（1）试样

试样表面应是光滑平面，不应有氧化物及外来污染物，尤其不应有油脂。试样表面应能保证压痕对角线的精确测量，试样表面粗糙度 $R_a \leqslant 0.40\ \mu m$。对于小负荷维氏硬度试样，表面粗糙度 $R_a \leqslant 0.20\ \mu m$，对于显微维氏硬度试样，表面粗糙度 $R_a \leqslant 0.10\ \mu m$。显微维氏硬度试样建议采用抛光或电解抛光处理。制备试样时，应避免过热和冷加工对材料表

面性能的影响。试样厚度至少应为对角线长度的1.5倍，避免背面出现可见变形痕迹。详细厚度要求见国标GB/T 4340.1—1999附录A。

（2）试验设备

维氏硬度计、压头及压痕测量装置必须符合国标GB/T4340.2有关规定，维氏硬度试验力≥49.03 N，小负荷维氏硬度试验力≥1.961 N且小于49.03 N，显微维氏硬度试验力≥0.098 07 N且小于1.961 N，硬度计必须经国家计量部门定期检定。

（3）试验条件

试验应在10～35℃的室温下进行，对温度要求严格的试验，试验温度应控制在23℃±5℃。根据不同材料选择试验力。施加试验力到规定值的时间应在2～10 s内，对于小负荷维氏硬度和显微维氏硬度试验压头下降速度应小于0.2 mm/s。试验力保持时间为10～15 s，对特殊材料可适当延长保持时间，但误差应在±2 s之内。

（4）试验步骤

1）将试样稳固地放置在测试台上，保证在试验过程中不会发生位移和弯曲变形。同时保证试验力与试样表面垂直。

2）平稳施加试验力，不得有冲击和震动。

3）根据试样情况，按规定时间保持施加力。

4）卸去试验力，测量压痕对角线长度，首先转动测微计左旋钮，使分划板刻线与压痕的垂直方向对角线重合，再使其长刻线与压痕的左角相切，移动指标线，然后转动测线筒，使其与压痕的右角相切，读数是先读分划板上的完整格数，再读刻线筒上的小数值，即为压痕对角线长数值，用10×物镜时，每小格实际数值为0.001 mm，用20×物镜时，每格实际数值为0.000 5 mm，用其算术平均值查表或计算得硬度值。

5）压痕中心距试样边缘距离不小于压痕对角线长度的2.5倍，两压痕中心距离不小于压痕对角线的3倍。对于轻金属、铅、锡及合金，压痕中心距试样边缘距离至少不小于压痕对角线长度的3倍，两压痕中心距离不小于压痕平均对角线的6倍。

6）每个试样上的试验点不应少于三点，并应同时列出。

（5）试验结果

计算的维氏硬度值大于100时，修约至整数，硬度值在10～100时，修约至一位小数，硬度值小于10时，修约至两位小数。如果在平面上所测的两条对角线长度之差超过5%，应在报告中注明。对于在圆柱面和球面上及其凹面上测得的硬度值，应按照GB/T 4340.1—1999附录B进行修正。

1.3.3 维氏硬度的特点和应用

由于维氏硬度测试采用了四方棱锥体压头，在各种试验力作用下所得的压痕几何相似。因此试验力大小可以任意选择，所得硬度值均相同，不受布氏法那种试验力F和压头D的规定条件的约束。维氏硬度法测量范围较宽，软硬材料都可测试，而又不存在洛氏硬度法那种不同标尺的硬度无法统一的问题，并且比洛氏硬度法能更好地测定薄件或膜层的硬度，因而常用来测定表面硬化层以及仪表零件等的硬度。特别适合表面处理后的渗层或镀层的硬度以及较小、较薄工件的测定。此外，由于维氏硬度的压痕为一轮廓清晰的正方形，其对角线长度易于精确测量，故精度较布氏法的高。维氏硬度试验的另一特点是，当材料的硬度小于450 HV时，维氏硬度值与布氏硬度值大致相同。维氏硬度试验的缺点是效率较洛氏法低。但随着自动维氏硬度机的发展，这一缺点将不复存在。而显微维氏硬度试验的最大特点是试验力小，因而产生的压痕极小，几乎不损坏试件，又便于测定微小区域内的硬度值。例如，某个晶粒，某个组成相或夹杂物的硬度；或者研究扩散层组织，偏析相，硬化层深度以及薄板等等。显微硬度试验的另一特点是灵敏度高，故显微硬度试验特别适合于评定细线材的加工硬化程度，研究磨削时烧伤情况和由于摩擦、磨损或者由于辐照、磁场和环境介质而引起的材料表面层性质的变化，检查材料化学和组织结构上的不均匀性。还可利用显微硬度测定疲劳裂纹尖端塑性区。

1.4 肖氏硬度

1.4.1 肖氏硬度试验原理

与上述各种静态压入法硬度不同，肖氏硬度试验是一种动态力试验法。肖氏硬度又叫回跳硬度，其试验原理是将一定重量的具有金刚石或钢球的标准冲头从固定高度垂直自由下落到试件表面，然后由于试件的弹性变形使其回跳到某一高度，用这两个高度的比值来计算肖氏硬度值

$$HS = Kh/h_0 \tag{5.3-9}$$

式中，HS为肖氏硬度，K为肖氏硬度系数，对于C型肖氏硬度计，$K=10^4/65$；对于D型肖氏硬度计，$K=140$。

由式（5.3-9）可见，冲头回跳高度越高，则试样的硬度越高；也就是说，冲头从固定高度落下，以一定的能量冲击试样表面，使其产生弹性和塑性变形；冲头的冲击能一部分消耗于试样的塑性变形上，另一部分则转变为弹性变形功储存在试件中，当弹性变形恢复时，能量就释放出来使冲头回跳到一定的高度。消耗于试件的塑性变形功愈小，则储存于试件的弹性能就愈大，冲头回跳高度便愈高。这也表明，硬度值的大小取决于材料的弹性性质。因此，弹性模量不同的材料，其结果不能相互比较，例如钢和橡胶的肖氏硬度值就不能比较。

肖氏硬度具有操作简便、测量迅速、压痕小、携带方便、可到现场进行测试等特点。主要用于检验轧辊的质量和一些大型工件，如机床床面、导轨、曲轴、大齿轮等的硬度。其缺点是测定结果的精度较低、重复性差。

1.4.2 肖氏硬度测量方法

（1）试样

试样表面应是光滑平面，不应有氧化物及外来污染物，尤其不应有油脂。试样表面粗糙度$R_a \leqslant 1.6\ \mu m$。测试面一般为平面，若是在曲面工件上测试，其曲率半径不应小于32 mm。试样的试验面应尽可能大一些。试样的质量至少应大于0.1 kg，厚度应大于10 mm。同时试样不应带有磁性。

（2）试验设备

肖氏硬度机从结构形式上可分为两种类型：一种是带刻度标尺的目测型肖氏硬度计，称为C型硬度计；另一种是带圆盘刻度的指示型肖氏硬度计，称为D型硬度计，见图5.3-6。新型的肖氏硬度机多为数显式，可直接读出硬度值。硬度机必须经国家计量部门定期检定。

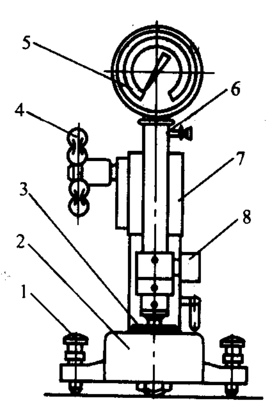


图5.3-6 D型肖氏硬度计

1—水平调整螺钉；2—底座；3—试台；4—手柄；5—硬度值刻度；6—计测筒；7—支架；8—操作鼓轮



(3) 试验条件

试验应在 10 ~ 35℃的室温下进行，对温度要求严格的试验，试验温度应控制在 23℃ ± 5℃。

(4) 试验步骤

1) 将试样稳固地放置在测试台上，保证在试验过程中不会发生位移和弯曲变形。同时保证冲头作用方向与试样表面垂直。对于大型工件的硬度的测量，可将测量筒从机架上取下，以手持或安放在特殊形状的支架上使用，此时，更应注意测量筒是否处于垂直状态。

2) 试验时，测量筒应以一定的试验力压在试样上，以免冲头冲击时产生震动，消耗过多的能量而造成试验结果的误差。一般试样在测试台上受到的压紧力应为 200 N。当试样质量在 20kg 以上，手持测量筒或在特殊形状的支架上进行试验时，对测量筒的压紧力不加限制，以测量筒在试样上保持稳定为宜。

3) 进行肖氏硬度试验人员一定要掌握熟练的操作技术。否则由于操作不当会给试验结果带来较大的影响。

(5) 试验结果

肖氏硬度值应读到 0.5 个硬度单位，一般以连续 5 次读数的平均值作为一个测量值，平均值按 GB 8170 规定的规则修约到整数。试验时，两相邻压痕中心距离应 ≥2 mm，压痕中心距边缘的距离应 ≥4 mm。

1.4.3 肖氏硬度试验特点及应用

肖氏硬度试验适合于在现场测试轧辊、机床床面、导轨、大型锻件等工件硬度。其优点是操作简便，测试效率高；试验后工件上几乎不产生压痕，可在成品上试验。缺点是测试精度低，重复性差，并且试验结果的准确性受人为因素影响较大，不适合于精度要求较高的试验。此外，对于弹性系数相差较大的材料，其所测硬度不能相互比较。

2 材料硬度与其他力学性能的关系

因硬度检验迅速、简便，人们一直在探讨如何通过所测定的硬度来评价材料的其他力学性能指标，这无疑对材料的科学研究和实际应用都具有十分重要的意义。但至今没有从理论上确定材料的硬度与其他力学性能指标的内在联系，只是根据大量试验确定了硬度与某些力学性能指标之间的对应关系。

同时，硬度试验是金属力学性能试验中最简单易行的一种试验方法。由于硬度试验方法很多，原理又各不相同，用某一方法或标尺测出的硬度值，往往需要换算为其它方法或标尺的硬度值，以便进行对比或通过所测的硬度来评价金属的其他力学性能，这无论对于试验本身或材料的分析研究都具有十分重要的意义。

试验证明，金属的布氏硬度与抗拉强度之间成正比关系，即

$$R_m = kHB \tag{5.3-10}$$

式中，k 为比例系数，不同的金属材料其 k 值不同；同一类金属经不同热处理后，尽管强度和硬度发生变化，其值仍基本保持不变。通过冷变形提高硬度时，k 值不再是常数。

我国计量科学研究院等单位通过大量试验和分析研究已经制定出黑色金属硬度与强度、铝合金和铜合金硬度与强度的换算表，具有一定的实用价值。但若要求获得较精确的强度数据仍需要通过拉伸试验确定。

疲劳极限与抗拉强度值之间的关系式为

$$\sigma_{-1} = mR_m \tag{5.3-11}$$

式中，m 为比例系数，对于不同的材料，不同的试验条件，其值不同。通常 $m = 0.4 \sim 0.6$，平均为 0.5，即 σ_{-1} 大致为 R_m 的一半。表 5.3-2 中列出了某些退火金属的 HBW、R_m 与 σ_{-1} 的试验数据。由表可见，黑色金属基本上满足上述关系。

表 5.3-2 某些退火金属的 HBW、R_m 与 σ_{-1} 的试验数据

	金属及合金名称	HBW	R_m/MPa	k (= R_m/HBW)	σ_{-1}/MPa	α (= σ_{-1}/HBW)
有色金属	铜	47	220.3	4.68	68.40	1.45
	铝合金	138	455.70	3.30	162.68	1.18
	硬铝	116	454.23	3.91	144.45	1.24
黑色金属	工业纯铁 [w (C) = 0.02%]	87	300.76	3.45	459.45	1.83
	20 钢	141	478.53	3.39	212.66	1.50
	45 钢	182	637.98	3.50	278.02	1.52
	T8 钢	211	763.42	3.57	264.30	1.25
	T12 钢	224	792.91	3.53	388.78	1.51
	1Cr18Ni9	175	902.28	5.15	364.56	2.08
	2Cr13	194	660.81	3.40	318.99	1.64

此外，还有人利用硬度试验间接测定屈服强度，评定钢的冷脆倾向，以及借助特殊硬度试验近似地建立真实应力—应变曲线等。这些将对金属检验及力学性能研究具有重要意义。

长期以来，人们通过实践并针对某些材料，在进行大量对比试验的基础上，通过数据处理，获得了金属材料的各种硬度值之间，硬度值与强度之间的近似对应关系。因为硬度值大小是由起始塑性变形抗力和继续塑性变形抗力决定的，材料的强度越高，塑性变形抗力越高，硬度值也就越高。

我国从 20 世纪 70 年代初起，在对包括碳钢、铬钢、铬钒钢、铬镍钢、铬钼钢、铬镍钼钢、铬锰硅钢、超高强度钢、不锈钢等钢系中主要钢种进行实验的基础上制定了国家标准 GB/T 1172—1999《黑色金属硬度及强度换算值》。该标准表 1 所列的各钢系换算值，适用于含碳量由低到高的钢种；表 2 主要适合于低碳钢。对有色金属分别制定了国家标准 GB nl66—1982《铝合金硬度与强度换算值》及 GB/T 3771—1983《铜合金硬度与强度换算值》。GB nl66 适用于变形铝合金，主要是硬铝合金、超硬铝合金以及锻造铝合金等。GB/T 3771 适用于黄铜和铍青铜。上述标准的颁布，对于生产检验及材料研究具有一定的实用价值。但需要指出的是标准中所列的换算值只有当试件组织均匀一致时，才能得到精确的结果。当测量铝合金板材硬度换算强度时，若要求严格，需考虑其加工特性，对换算值作适当修正。对包铝层的试件，应去除包铝层后，再进行测试和换算。

必须指出的是，金属的各种硬度之间及硬度与其他力学性能之间在理论上并无内在的联系。各种硬度值都是在特定的试验条件下测定的，用特定条件下的试验数据换算成其他试验条件下的硬度值或抗拉强度，必定存在误差。因此，在可能条件下，应尽量避免这种换算。

编写：杨晓华（福州大学）



第4章　缺口敏感性与缺口强度实验

1　缺口静拉伸实验

如前所述，缺口的存在，引起缺口处的应力集中，应变集中，造成三向应力状态和增大缺口处的应变速率。不同的材料对缺口敏感的程度不同，为了比较各种材料对缺口敏感的程度，常进行缺口静拉伸试验。

图5.4-1a、b分别表示用于缺口静拉伸试验的圆形截面试样和矩形截面试样。图5.4-1c表示代表缺口形状的3个主要参数：δ为缺口深度，ω为缺口角，ρ为缺口曲率半径。试验指出，加大缺口曲率半径会降低应力集中，但对三向应力状态影响不大。而改变缺口深度会在很大程度上引起三向应力状态的改变，但对应力集中的影响却较小，因此，进行缺口拉伸试验时，为取得可资比较的数据，在试样加工过程中对缺口形状必须作严格规定。

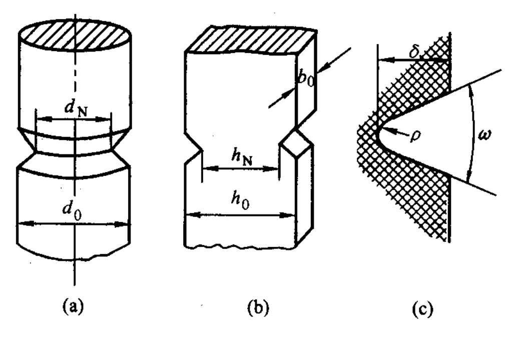


图5.4-1　缺口的形状

材料在进行缺口拉伸试验时，可出现3种情况。

1）材料在制成缺口试样进行拉伸时，缺口根部只有弹性变形而失去了塑性变形能力，这时缺口截面上的应力分布如图5.4-2中的曲线1所示。只要弹性变形能继续维持，则在增加外载荷时，这种应力分布的特点不改变，只是应力随着载荷而增加，S_{Lmax}始终位于缺口顶端表面处。因此，当平均应力S_m尚低时，缺口顶端的轴向集中应力S_{Lmax}有可能达到材料的断裂抗力，引起过早的脆性断裂，其宏观断口如图5.4-3a所示。这时缺口试样的断裂强度R_{mn}低于同一材料光滑试样的抗拉强度R_m。

2）在缺口根部可发生少量塑性变形，这时最大轴向应力S_{Lmax}已不在缺口顶端的表面处，而是位于塑性变形区和弹性区的交界处，如图5.4-2中的曲线2、3所示。当S_{Lmax}达到了材料断裂抗力水平，则在交界处出现裂纹。其宏观特征表现为在断口上距表面一定深度范围，存在有纤维区，这是断裂的起源阶段，然后裂纹向中心弹性区扩展，呈放射状，最后破断区位于试样中心或偏于一侧，如图5.4-3b所示。此时R_{mn}可以稍低于R_m也可略高于R_m，视塑性区的大小而定。

3）如果材料的断裂抗力远远高于屈服强度，则随着载荷增加，塑性区可以不断向试样中心扩展，位于弹塑性交界处的最大轴向应力S_{Lmax}也相应地不断向中心移动。如塑性变形能扩展到试样中心，即出现沿缺口截面的全面屈服。此S_{Lmax}出现在试样中心位置，如图5.4-2中曲线6所示。实验表明，如果缺口理论集中系数k_t不大（$k_t<2$），即钝缺口则可形成如前面讨论缩颈时所观察到的，裂纹源于试样中心的杯状断口。如缺口很尖锐（$k_t>6$），将出现如图5.4-3所示的同心圆似的纤维层（环形剪切脊），此时断裂是通过裂纹由外向内发展完成的。无论是钝缺口还是尖锐缺口，都是$R_{mn}>R_m$。

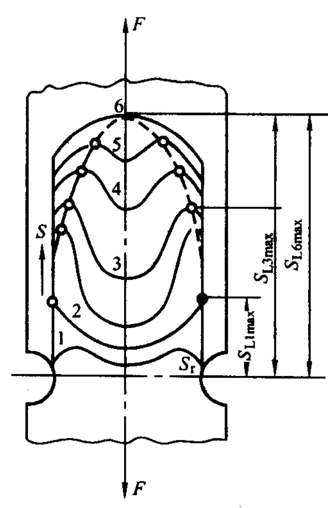


图5.4-2　缺口试样塑性变形时应力分布情况

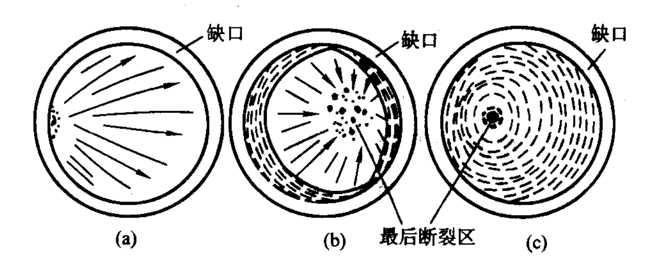


图5.4-3　缺口（尖锐）试样宏观断口特征

由于上述情况，材料在缺口静拉伸时的力学行为，可概括地用图5.4-4表示。对塑性好的材料，缺口使材料的屈服强度或抗拉强度升高，但塑性降低，是谓“缺口强化”。但这种强化是以缺口的净截面积计算的并与同样截面的光滑试样相比较，如果与包括缺口深度的原始总面积的光滑试样比较，断裂载荷总是较低的。表5.4-1表示20钢试样上开不同缺口深度时，缺口强度的变化。应该指出的是，对塑性材料，缺口强度的升高是有限制的，这就是塑性约束系数，其计算值约为2.57。这就是说，缺口试样的强度不会超过光滑试样强度的3倍。另一方面，对于脆性材料，由于缺口造成的应力集中，不会因塑性变形而使应力重新分布，因此缺口试样的强度只会低于光滑试样，如图5.4-4b所示。

通常用缺口强度比NSR（Notch Strength Ratio）作为衡量静拉伸下缺口敏感度指标

$$NSR=\frac{R_{mn}}{R_m} \tag{5.4-1}$$

NSR越大缺口敏感度越小，对于脆性材料如铸铁、高碳工具钢，其NSR<1，说明这些材料对缺口是很敏感的。但缺口静拉伸试验主要用于比较淬火低中温回火的各种高强度钢，各种高强度钢在屈服强度小于1 200 MPa时，其缺口强度均随着材料屈服强度的提高而升高；但在屈服强度超过1 200 MPa以上时，则表现出不同的特性，有的开始降低，有的还呈上升态势，在更高强度时（>1 400 MPa），各种钢的



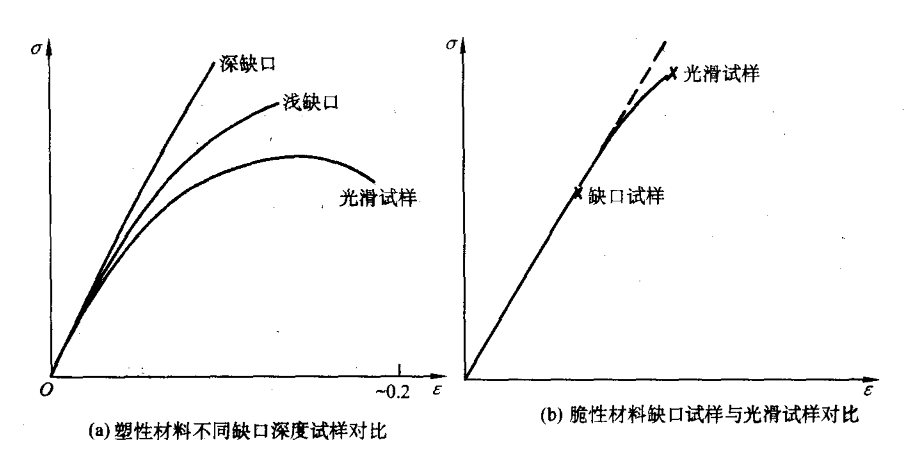


图 5.4-4　材料缺口静拉伸时的力学行为

表 5.4-1　20 钢的缺口强化

缺口试样截面积的减少/%	缺口试样的屈服强度比
0	1.00
20	1.22
30	1.36
40	1.45
50	1.64
60	1.85
70	2.00

缺口强度都趋于降低，但降低的程度可有明显差别，如图 5.4-5，钢 A 缺口强度急剧降低，表明钢 A 较钢 B 有较大的缺口敏感度。利用缺口拉伸试验还能查明光滑拉伸试样不能显示的力学行为。例如，在淬火回火时，光滑拉伸试样的伸长率是单调地随回火温度的升高而升高的，但缺口强度在 350～500℃范围却有一低谷，见图 5.4-6，这正对应着出现回火脆性的温度范围。

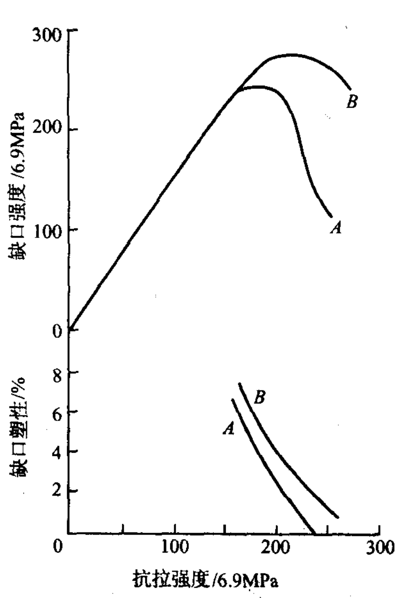


图 5.4-5　缺口强度和抗拉强度关系

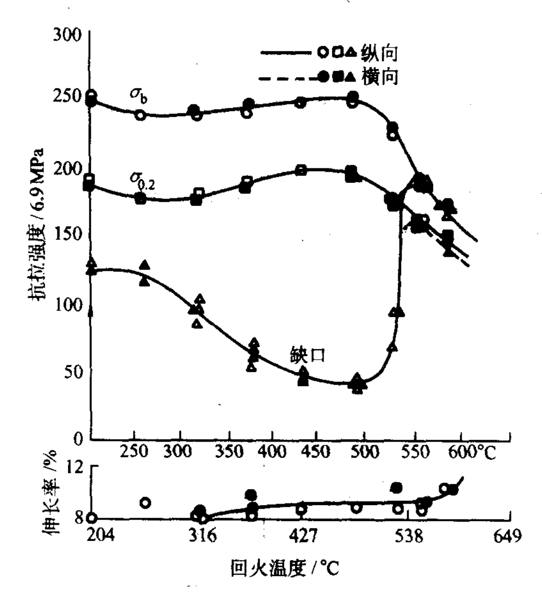


图 5.4-6　缺口强度和回火温度关系

2　缺口偏斜拉伸实验

如果只作无偏斜的缺口拉伸实验，而以 R_{mn}/R_m 来度量缺口敏感度的话，往往显示不出组织与合金元素的影响，因为只要很小的缺口塑性（$Z_n = 1 - \frac{d_N^2}{d_0^2}$，$d_0$ 为缺口试样光滑平行段直径，d_N 为缺口试样缺口处的直径），就能保证 NSR >1。试验表明，缺口塑性 Z_n 只要大于 1%～2%试样就可被认为是对缺口不敏感的。但是，这样的试验不能保证带尖锐缺口的零件如高强度螺栓在实际使用中的安全可靠性。高强度螺栓如连杆螺栓、缸盖螺栓等，在安装使用时尚存在有不能确保对中所产生的附加弯矩。实践证明，高强度螺栓在洛氏硬度大于 40HRC 时就易产生脆断，其断裂强度比低硬度值的还小。缺口偏斜拉伸试验就是在更苛刻的应力状态和试验条件下，来检验与对比不同材料或不同工艺所表现出的性能差异。

在进行缺口敏感性试验时，为了便于比较，所用试样的缺口形状和尺寸应符合规定。常用的缺口试样如图 5.4-7 所示。缺口角：45～60，缺口根部曲率半径 ρ = 0.1～0.2 mm，缺口截面直径 d_N = 7～15 mm，d_N/d_0 = 0.7～0.85。试样的脱碳现象会影响缺口试样的抗拉强度，一般可提高 25%～30%。所以最好是先热处理之后再加工缺口。试验时要注意对中问题，否则也要影响结果，误差可达 10%～30%。由于



缺口截面上应力应变分布不均匀，所以试验结果分散性很大，应取较多试样进行试验。

缺口试样静拉伸试验广泛用于研究高强度材料的缺口敏感性、钢和钛的氢脆，以及高温合金的缺口敏感性等。

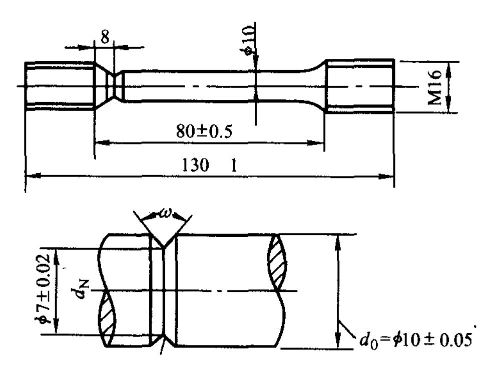


图5.4-7 缺口拉伸试样

缺口偏斜拉伸试验是采用普通缺口试样通过缺口偏斜拉伸试验装置（如图5.4-8所示）进行的。1是带有缺口的试样，2是试样的螺纹夹头，3是具有一定偏斜角 φ 的垫圈，只要改变垫圈的角度即可改变试样的偏斜角度。最常用偏斜角度为 $\varphi=4°$ 或 8°，相应的缺口抗拉强度以 R^4_{mn} 或 R^8_{mn} 表示。

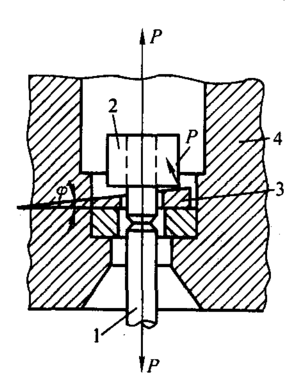


图5.4-8 缺口偏斜拉伸试验装置

1—试样；2—螺纹夹头；3—垫圈；4—试验机上夹头

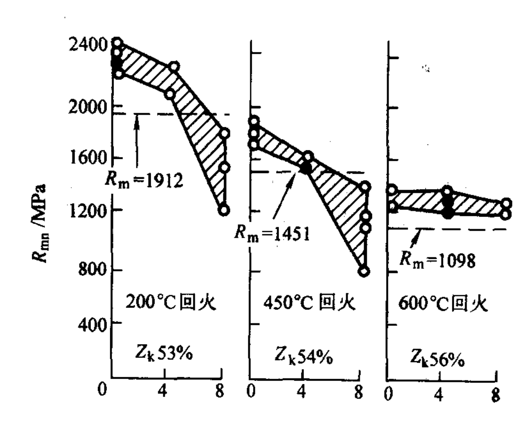


图5.4-9 螺钉偏斜拉伸试验结果

图5.4-9为40CrNi钢制螺栓淬火后并分别经200℃、450℃，和600℃回火后的缺口偏斜拉伸试验结果。图中标有光滑试样的抗拉强度 R_m 和断面收缩率 Z_k，可以看出，Z_k 值以及无偏斜时 R_{mn}/R_m 值都不能显示这三种回火温度对缺口敏感的差异。乍看起来似乎应选取200℃回火工艺以充分发挥高强度的优越性。但是，偏斜拉伸试验结果指出，200℃和450℃回火时，当偏斜8°时，其 R^8_{mn} 均低于 R_m；反之600℃回火时即使偏斜8°，仍能保持 $R_{mn}/R_m>1$，显示对缺口偏斜不敏感。这也是高强度螺栓广泛应用调质处理的原因。虽然调质使材料的硬度和强度降低了，但却有着更低的缺口敏感度。因而具有更高的承载能力。

3 缺口静弯曲实验

光滑试样的静弯曲实验主要用来评定工具钢或一些脆性材料的力学性能，而缺口试样的静弯曲实验则用来评定或比较结构钢的缺口敏感度和裂纹敏感度。

图5.4-10为缺口弯曲试验装置及其试样。缺口弯曲试验时，一般采用尺寸为10 mm×10 mm×55 mm，缺口深度为2 mm，夹角为60°的V型或U型缺口试样。试验可在室温或低温下进行，具体温度视设计要求而定。试验时记录弯曲曲线，直到试样发生折断为止。

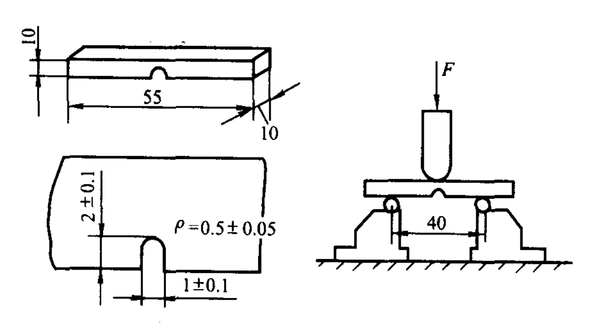


图5.4-10 缺口弯曲试验方法及其试样

在如图5.4-10所示的加载情况下做静弯曲试验，得出缺口静弯曲线如图5.4-11所示。曲线下所包围的面积表示试样从变形到断裂的总功。总功由三部分组成：①只发生弹性变形的弹性功的面积Ⅰ；②发生塑性变形的变形功的面积Ⅱ；③在达到最大载荷时试样即出现裂纹，如果裂纹是缓慢扩展至断裂，则静弯曲线沿图中虚线变化，如果裂纹到载荷F点时开始迅速扩展，则引起载荷急剧降低，随后相继有一些小的台阶出现，直至试样完全破断。这一部分功以面积Ⅲ表示，一般叫作断裂功。在这3部分功中以断裂功最为重要，通常以断裂功的大小或者以 F_{max}/F 的大小（F 点表示裂纹开始迅速扩展的载荷）来表示裂纹敏感度。

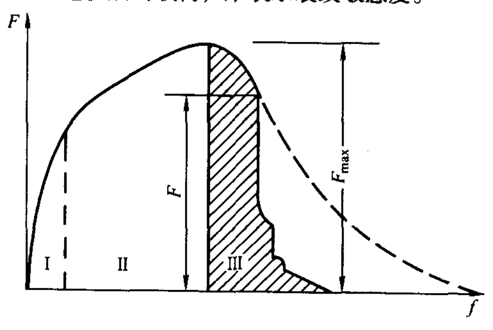


图5.4-11 缺口静弯曲线

试验时断裂裂纹首先在缺口根部的表面产生，再扩展至整个截面 S_n。产生裂纹的载荷一般是 F_{max}，在 F 时裂纹扩展到临界尺寸并随即失稳扩展而断裂。裂纹产生和扩展所消耗的功就是断裂功Ⅲ，其值的大小反映了裂纹扩展的难易程度，因此断裂功表示材料阻止裂纹扩展的能力。断裂功越大，裂纹扩展就越慢，缺口敏感性就越小；反之，缺口敏感性就大。这种利用断裂功的大小来衡量材料对缺口的敏感



性，是很粗略的定性估算。定量表示需要借助于断裂力学知识，用断裂韧度 K_{IC} 表示材料阻止裂纹快速扩展的能力。

图 5.4-12 为几种常见材料的缺口静弯曲线。材料 1 在曲线上升部分断裂，残余挠度 f_1 很小，表示对缺口敏感；材料 2 在曲线下降部分断裂，残余挠度 f_2 较大，表示缺口敏感度低；材料 3 弯曲不断，取相当于 $\frac{1}{4}F_{max}$ 时的残余挠度 f_3 作为它的挠度值，其值很大，表示材料对缺口不敏感。

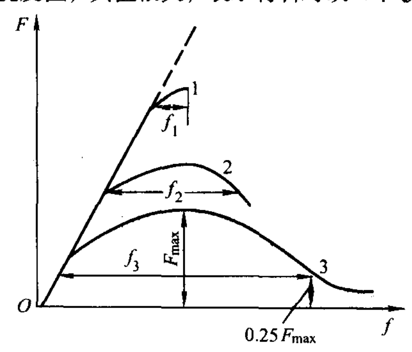


图 5.4-12　不同材料的缺口弯曲曲线

对低合金高强度钢，当用作船用钢板或压力容器时，可用缺口静弯试验来评定材料的冶金质量和热加工热处理的工艺是否正常。检验的合格标准有具体规定。

对高强度钢（R_{eL} > 1 200 MPa），用缺口静弯曲试验来揭示成分和组织对缺口敏感度和裂纹敏感度的影响。如图 5.4-13，对 30CrMnSi 如在下贝氏体区等温淬火（350℃等温），较之普通淬火回火（420℃回火），不仅有较大的塑性功，而且有断裂功出现，这在 R_{eL} > 1 200 MPa 的高强度钢中一般是不容易出现的。而在上贝氏体区等温（420℃等温），不仅弹性功塑性功减小，而且无断裂功。对于淬火高温回火状态，有很大的断裂功，但如出现回火脆性，则断裂功消失，说明一出现裂纹，就快速扩展。

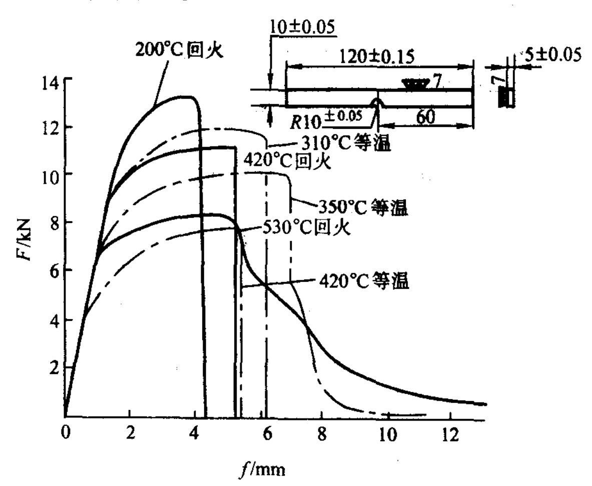


图 5.4-13　30CrMnSi 经各种热处理的缺口静弯图

缺口弯曲试验同样可以显示材料的缺口敏感性。由于缺口和弯曲引起的应力不均匀性叠加，故缺口弯曲较缺口拉伸应力应变不均匀性更严重。但应力应变多向性减小。

编写：杨晓华（福州大学）



第 5 章　冲击韧度试验

1　冲击韧度试验

金属材料在使用过程中除要求有足够的强度和塑性外，还要求有足够的韧性。所谓韧性，就是材料在弹性变形、塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力。韧性好的材料在服役条件下不至于突然发生脆性断裂，从而使安全得到保证。

韧性指标可分为静力韧度、冲击韧度和断裂韧度，其中评价冲击韧度（即在冲击载荷下材料塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力）的实验方法，按其服役工况有简支梁下的冲击弯曲试验（夏比冲击试验）、悬臂梁下的冲击弯曲试验（艾氏冲击试验）以及冲击拉伸试验。夏比冲击试验是由法国工程师夏比（Charpy）建立起来的，虽然试验中测定的冲击吸收功 A_k 值缺乏明确的物理意义，不能作为表征金属材料实际抵抗冲击载荷能力的韧性判据，但因其试样加工简便、试验周期短、试验数据对材料组织结构、冶金缺陷等敏感而成为评价金属材料冲击韧度应用最广泛的一种传统力学性能试验。

缺口冲击韧度实验是综合运用了缺口、低温及高应变速率这三个因素对材料脆化的影响，使材料由韧性状态变为脆性状态，这样可用来显示和比较材料因成分和组织的改变所产生的脆断倾向。在影响材料脆化的这三个因素中，缺口所造成的脆化是最主要的，如果不用缺口试样而用光滑试样，即使降至很低温度，也难以使低中强度钢产生脆断。同样，在规定的实验方法中，由冲击而造成的高应变速率也是有限的，它只在试样有缺口的前提下促进了材料的脆化。

夏比冲击试验按试验温度可分为高温、低温和常温冲击试验，按试样的缺口类型可分为 V 型和 U 型两种冲击试验。现行国家标准 GB/T 229—1994《金属夏比缺口冲击试验方法》将以上所涉及的试验方法统一合并在一个标准内，更加便于执行。

1.1　冲击试验原理

夏比冲击试验是将具有规定形状、尺寸和缺口类型的试样，放在冲击试验机的试样支座上，使之处于简支梁状态。然后用规定高度的摆锤对试样进行一次性打击，如图 5.5-1 所示，实质上就是通过能量转换过程，测量试样在这种冲击下折断时所吸收的功。

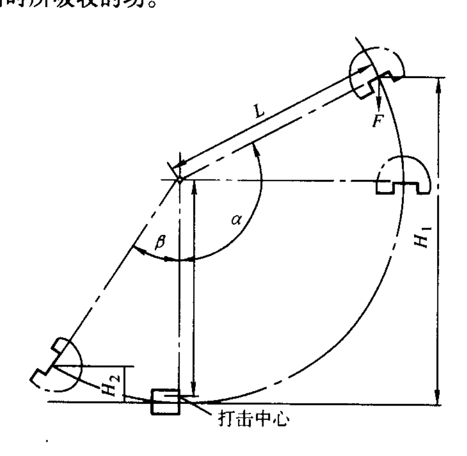


图 5.5-1　夏比冲击试验原理

试样的冲击吸收功在试验过程中用摆锤冲击前后的位能差测定，如不考虑空气阻力及摩擦力等能量损失，则冲断试样的吸收功为

$$A_k = A_1 - A_2 \tag{5.5-1}$$

$$A_1 = FH_1 = FL\ (1 - \cos\alpha) \tag{5.5-2}$$

$$A_2 = FH_2 = FL\ (1 - \cos\beta) \tag{5.5-3}$$

$$A_k = F \times L\ (\cos\beta - \cos\alpha) \tag{5.5-4}$$

式中，A_1 为摆锤起始位能，J；A_2 为摆锤打击试样后的位能，J。F 为摆锤的重力，N；L 为摆长（摆轴至锤重心之间的距离），mm；α 为冲击前摆锤扬起的最大角度，rad；β 为冲击后摆锤扬起的最大角度，rad。

1.2　冲击试验方法

（1）试样

标准的夏比缺口冲击试样根据其缺口的类型分为 V 型缺口试样、缺口深度分别为 2 mm 和 5 mm 的 U 型缺口试样，3 种标准冲击试样的形状和尺寸如图 5.5-2、图 5.5-3 和图 5.5-4 中所示。

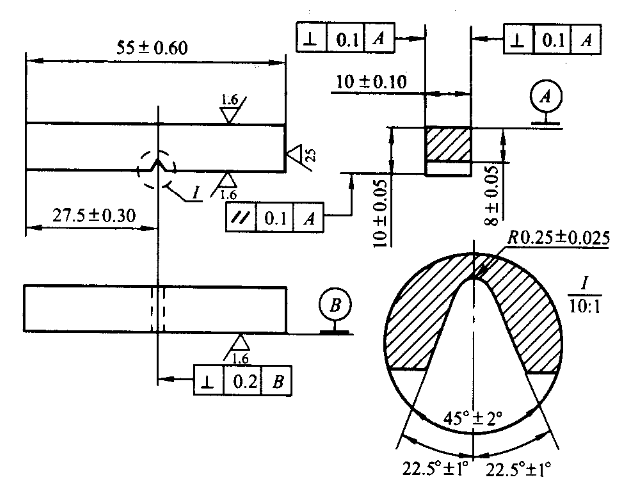


图 5.5-2　标准夏比 V 型缺口冲击试样

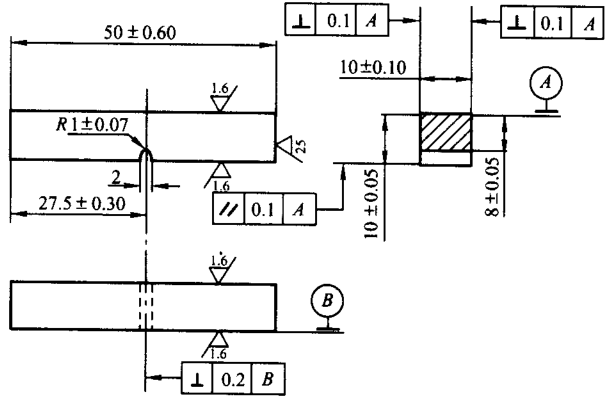


图 5.5-3　缺口深度为 2 mm 的标准夏比 U 型缺口冲击试样

选择试样类型的原则应根据试验材料的产品技术条件、材料的服役状态和力学特性，一般情况下，尖锐缺口和深缺口试样适用于韧性较好的材料。

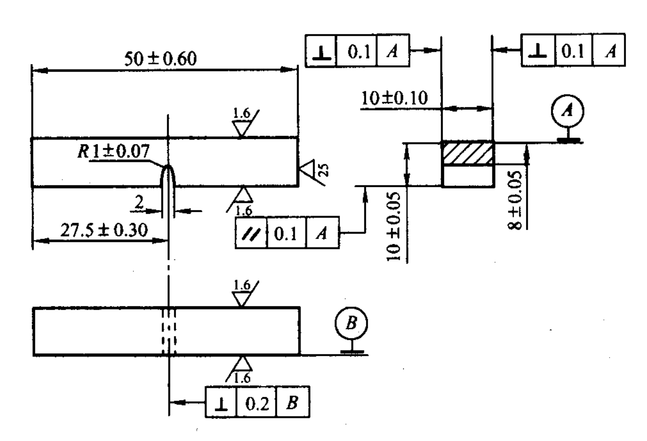


图 5.5-4 缺口深度为 5 mm 的标准夏比 U 型缺口冲击试样

当试验材料的厚度在 10 mm 以下而无法制备标准试样时，可采用宽度 7.5 mm 或 5 mm 的小尺寸试样。小尺寸试样的其他尺寸及公差与相应缺口的标准试样相同。缺口应开在试样的窄面上。

由于冲击试样的缺口深度、缺口根部曲率半径及缺口角度决定着缺口附近的应力集中程度，从而影响该试样的冲击吸收功，试验前应检查这几个尺寸参数。此外，缺口底部表面质量也很重要，缺口底部应光滑，不应出现与缺口轴线平行的加工痕迹和划痕，对于重要的试验或仲裁试验，缺口底部表面粗糙度参数 $R_a \leqslant 1.6\ \mu m$。为避免混淆，试验前应对试样进行适当的标记，但标记的位置不应影响试样的支承和定位，并且应尽量远离缺口。

焊接接头冲击试样的形状和尺寸与相应的标准试样相同，但其缺口轴线应当垂直焊缝表面，图 5.5-5 为试样缺口方向示意图。试样的缺口按试验要求可分别开在焊缝、熔合线或热影响区，其中开在热影响区的缺口轴线与熔合线的距离按产品技术条件规定，如图 5.5-6 所示。

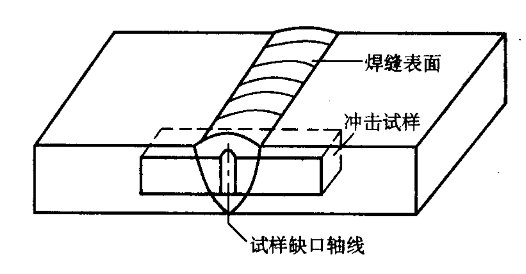
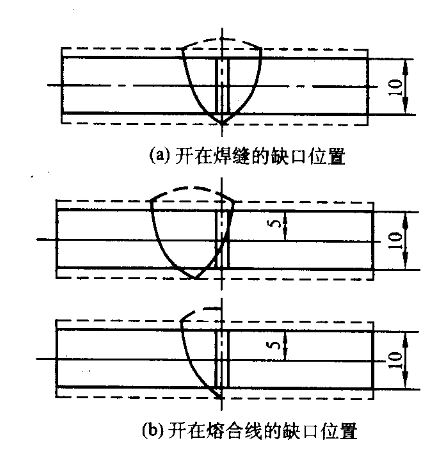


图 5.5-5 试样缺口方向示意图



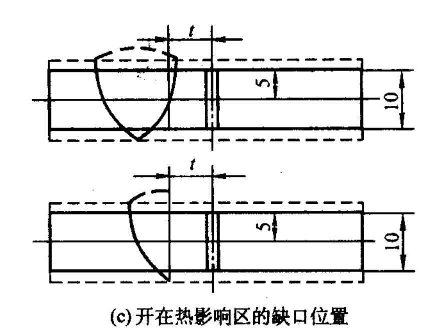


图 5.5-6 焊缝、熔合线或热影响区冲击试样缺口位置示意图

t—试样缺口轴线至试样纵轴与熔合线交点的距离

(2) 试验设备

1) 冲击试验机 摆锤式冲击试验机主要由机架、摆锤、试样支座、指示装置及摆锤释放、制动和提升机构等组成。标准打击能量分别为 300 J（±10 J）和 150 J（±10 J），打击瞬间摆锤的冲击速度在 5.0～5.5 m/s 之间。冲击试验机应稳定牢固地安装在厚度大于 150 mm 的混凝土地基或质量大于摆锤 40 倍的基础上，同时试验机的试样支座及摆锤刀刃尺寸应符合图 5.5-7 的要求。试验机应定期按 JJG145《摆锤式冲击试验机检定规程》进行检定。

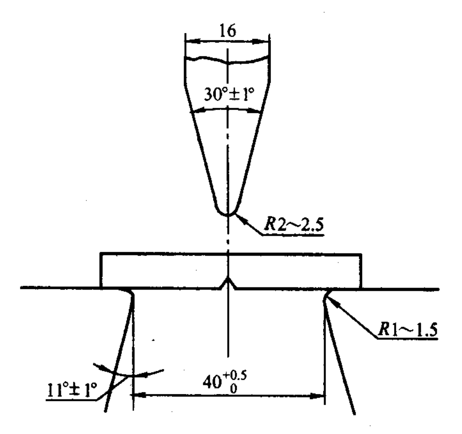


图 5.5-7 试样支座及摆锤刀刃尺寸

2) 温度控制系统 高温冲击试验中，温度控制装置一般由加热炉、温度控制仪器及热敏元件 3 部分组成。对于低温冲击试验，常用的有 3 种制冷和控温装置（方法）：①使用液体冷却试样，通过低温液体使试样达到规定的低温，常用的低温冷却介质见表 5.5-1；②使用喷射冷源的气体冷却法，通过调节冷却气体的喷量来控制试样的低温温度；③采用压缩机制冷的低温槽来控温。以上所采用的温度控制装置应能保证能将试验温度稳定在规定值的 ±2℃之内。同时，当使用液体介质加热或冷却试样时，恒温槽应有足够容量和介质，并应对介质进行搅拌，以避免介质温度的不均匀性。

表 5.5-1 低温冲击试验用冷却介质

试验温度/℃	冷却介质
<10～0	水+冰
0～-70	乙醇+干冰
-70～-105	无水乙醇+液氮
-105～-192	液氮

3) 温度测量系统 高温冲击试验时，一般采用热电偶

进行测温，根据试验温度，选择不同的热电偶。对于很高温度的试验，可选用Ⅱ级铂铑—铂热电偶测量温度，其示值允许误差在 0～600℃时为 ±1.5℃，600～1 600℃时为 ±0.25%；对于一般高温冲击试验，可选用Ⅱ级镍铬—镍硅热电偶，其示值允许误差在400℃以下为±3℃，400℃以上为 ±0.75%；对于300℃以下的温度，可选用Ⅱ级铜—康铜热电偶，其允许误差约为±1%；对于低温冲击试验，一般选用最小分度值不大于1℃玻璃温度计测温。当使用热电偶测温时，其参考端温度应保持恒定，偏差应不超过±0.5℃，同时测温仪器（数字指示装置或电位差计）的误差应不超过 ±0.1%。

（3）试验步骤

1）常温冲击试验

① 试验温度　进行冲击试验的实验室温度一般应在10～35℃（即通常所称的室温）范围内，对于要求严格的试验，如韧性对温度变化很敏感的材料进行冲击试验时，试验应在20℃±2℃进行。

根据所试验材料牌号和热处理工艺，估计试样冲击吸收功的大小，选择合适的冲击试验机，使试样折断的冲击吸收功在所用试验机摆锤最大能量的10%～90%范围内。

② 试验步骤　将摆锤扬起至预扬角位置，把从动指针拨到最大冲击能量位置（如果使用的是数字显示装置，则应清零），释放摆锤，读取零点附近的被动指针的示值（即回零差），回零差不应超过最小分度值的 1/4（以最大量程300 J为例，最小分度值为2 J，1/4 分度值为0.5 J，其回零差应不超过0.5 J)。

将试样紧贴支座放置，并使试样缺口的背面朝向摆锤刀刃。试样缺口用专用的对中夹钳或定位规对中，使缺口对称面位于两支座对称面上，其偏差不应大于0.5 mm。

将摆锤扬起至预扬角位置并锁住，把从动指针拨到最大冲击能量位置（如果使用的是数字显示装置，则清零），放好试样，确认摆锤摆动危险区无人后，释放摆锤使其下落打断试样。并任其向前继续摆动，直到达到最高点并向回摆动至最低点时，使用制动闸将摆锤刹住，使其停止在垂直稳定位置，读取被动指针在示值度盘上所指的数值（数字显示装置的显示值），此值即为冲击吸收功。

③ 试验结果　由于冲击试验结果比较离散，一般对每一种材料试验的试样数量不少于3个。冲击吸收功应至少保留2位有效数字，即冲击吸收功在100 J及以上时，应是3位数字，如120 J；冲击吸收功在10～100 J时，应为2位数字，如75 J；冲击吸收功在10 J以下时，应保留小数点后1位数字，一般修约到0.5 J，如7.5 J。

为了表示不同类型冲击试样的试验结果，3种类型试样的冲击吸收功用如下符号表示，以示区别：

V型缺口试样的冲击吸收功，表示为 A_{kV}；

深度2 mmU型缺口试样的冲击吸收功表示为 A_{kU2}；

深度5 mmU型缺口试样的冲击吸收功表示为 A_{kU5}。

除以上3种标准冲击试样外，当报告其他非标准试样冲击吸收功时，应将试样的缺口形状、尺寸在报告中详细注明。

若试验机打击能量不足，使试样未完全折断时，应在试验数据之前加大于符号“>”，其他情况则应注明“未折断”。

若试验后试样断口有肉眼可见裂纹或缺陷时，应在试验报告中注明。

由于冲击试样尺寸及缺口形状对冲击吸收功影响非常大，所以不同类型和尺寸试样的试验结果不能直接对比，也不能换算。

2）低温冲击试验

① 试样保温时间　在低温冲击试验中，试样应在规定温度下保持足够时间，以使试样整体达到规定的均匀温度。如果使用液体介质时，保温时间应不少于5 min；使用气体介质时，保温时间不少于20 min。同时，用于移取试样所用的夹具也应放于相同温度的冷却介质中，确保与介质温度基本相同。

② 温度补偿　对于低温冲击试验，从冷却装置中移出的试样温度会回升，从而偏离实际规定的低温温度。如果试样从液体介质中移出至打击的时间在2 s之内，从气体介质装置移出至打击的时间应在1 s之内，试样温度的回升可以忽略。这种操作方法称为“直冲法”，一般带有自动送样装置的冲击试验机可以满足上述要求，它的试样从冷却装置中提前移动，以保证与摆锤下落打击时间同步。

如果没有条件满足上述要求，为了尽量减少偏离的温度，可将试样冷却至低于规定的温度以下以补偿打断瞬间的温度损失，这种操作方法称为“过冷法”。采用“过冷法”，也必须在3～5秒内打断试样，如果试样从冷却介质中取出后5秒内摆锤仍未放下，则停止试验，将试样重新放回到冷却介质中保温。

冲击试验过冷度的选择见表5.5-2，当使用液体介质时，可选用过冷度的下限，当使用气体介质时，可选用过冷度的上限，如果室温高于25℃，使用液体介质时也可选用过冷度的上限。

表 5.5-2　低温冲击 3～5 s 内打断试样的温度补偿

试验温度/℃	过冷温度/℃
0～-60	1～2
-60～-100	2～3
-100～-190	3～4

3）高温冲击试验

① 保温时间　高温冲击试验中试样保温时间的要求与低温冲击试验相同，由于高温冲击试样往往在空气中加热，因此其保温时间一般不应少于20 min，但保温时间也不宜过长，以免造成试样表面的氧化，尤其是缺口根部表面的氧化。

对于较高温度的冲击试验，为防止缺口根部表面的氧化而影响试验结果，一般不要在升温开始时就将试样装入加热装置中，而应在接近试验温度后再装入试样。同时，用于移取试样所用的夹具也应同时放于加热装置中，确保与试样温度基本相同。

② 温度补偿　与低温冲击试验相类似，当采用“直冲法”时，不需进行温度补偿，当采用“过热法”时，应按表5.5-3选择补偿温度，但此时应充分考虑过热对材料性能的影响，如果存在由于超过试验材料的临界温度而使材料组织发生变化，从而影响试验结果准确性的可能时，应采用“直冲法”进行试验。

表 5.5-3　高温冲击 3～5 s 内打断试样的温度补偿

试验温度/℃	过热温度/℃
35～200	1～5
200～400	5～10
400～500	10～15
500～600	15～20

续表 5.5-3

试验温度/℃	过热温度/℃
600 ~ 700	20 ~ 25
700 ~ 800	25 ~ 30
800 ~ 900	30 ~ 40
900 ~ 1 000	40 ~ 50

需要说明的是，无论对于高温冲击试验还是低温冲击试验，在可能的情况下要尽量采用“直冲法”试验，因为影响温度损失的因素很多，像停滞在室温的时间、室温环境、材料的导热系数、试样与支座的接触状态、试验温度水平、介质的种类等因素均会改变温度损失的速度，无论“过热法”还是“过冷法”很难做到真正的、恰如其分的温度补偿。

1.3 缺口冲击试验的应用

缺口冲击试验最大的优点就是测量迅速简便，所以将材料的冲击韧度列为材料的常规力学性能。

1）冲击韧度可用于控制冶炼和铸、锻、焊、热处理等热加工工艺的质量，判定工艺规范的执行情况。诸如疏松、夹杂、白点、流纹、过烧、过热等以及变形时效、回火脆性等等都可以从冲击吸收功的大小明显反映出来。例如，40MnB 钢冶炼过程中，用摆锤冲击试验可以很灵敏地反映出“硼相”的析出情况，据以控制加硼量，对于稳定冶炼质量很有作用。注意，这种为控制冶金质量对某类材料提出的 A_k 值要求，不可以照搬到其它类材料上去，更不可将此误解为承受冲击载荷的服役性能要求。

2）冲击实验的第二个重要应用是显示材料的各种脆性。如结构钢在某些温度范围内冲击吸收功急剧下降，出现所谓韧脆转变、蓝脆、重结晶脆、红脆等现象，如图 5.5-8 所示。

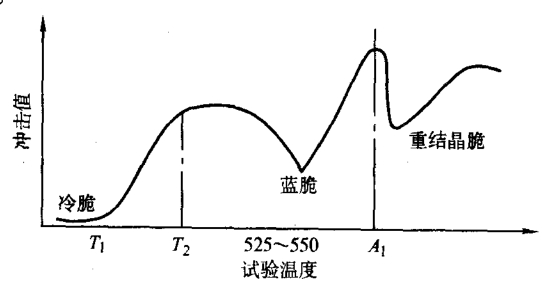


图 5.5-8 钢的几个脆性温区

蓝脆现象是指加热到 500℃左右出现冲击吸收功严重下降的现象（静加载下此温度较低，碳钢约出现在 300℃左右），因这时表面氧化色呈蓝色而得名。此现象与应变时效有关，这种应变时效是在塑性变形过程中发生的，故也称为动态应变时效。即当位错运动碰到交割或内应力峰受阻而暂时停留时，溶质原子在一定温度下可借热激活重新扩散到位错周围形成气团，使位错运动困难，变形抗力增高，塑性下降呈现脆性。静加载时由于变形速度较小，因此在较低温度下溶质原子就可以获得足够激活能，形成气团，锚住位错运动，出现蓝脆时的温度较低。

在 A_1-A_3 温度区间，此时钢中为 α 和 γ 两相混合组织，冲击吸收功较低，这种现象称为重结晶脆性。在更高温度，若钢中含硫量较高时，会在晶界上产生 FeS - Fe 的共晶液体，冲击吸收功严重下降，称为红脆。

用系列冲击试验可测定材料的韧脆转变温度，供选材时参考，使材料不在冷脆状态下工作，保证安全。

3）冲击实验由于其本身反映材料对大能量一次冲击载荷下破坏的缺口敏感性。零部件截面的急剧变化从广义上都可视作缺口，缺口造成应力应变集中，使材料的应力状态变硬，承受冲击能量的能力变差。由于不同材料对缺口的敏感程度不同，用拉伸试验中测定的强度和塑性指标往往不能评定材料对缺口是否敏感，因此，设计选材或研制新材料时，往往提出冲击韧性指标。同时对某些特殊服役条件下的零件（如弹壳、装甲板、石油射孔枪等）也有一定参考价值。

1.4 冲击韧度及其工程意义

“冲击韧度”这一术语这里容易引起双重误解。一个是以为冲击韧度就是前面所述的单位面积冲击功，显然这是误解。即使按照应变能密度概念，用 A_K 除 b^2B（b 和 B 分别代表缺口最小截面的长度和宽度）来表示，也不具有完整的冲击韧度的性质。因为试样断裂所消耗的能量并不是沿缺口最小截面均匀地消耗，而是为缺口附近体积所吸收，并且在此体积内，各点所吸收的能量也不是一样的。因此“冲击韧度” A_K 不能代表材料抵抗冲击载荷的能力，而是代表指定温度下，材料在缺口和冲击加载速度共同作用下的脆化趋势及其程度，或者说对缺口的敏感度。另一个误解是将 A_K 称为冲击韧度，以为材料的脆化趋势及其程度是由于冲击造成的。实际上，脆化趋势主要由缺口引起，冲击只是在有缺口场合上才起些作用。这是因为在冲击载荷下可供缺口周围区域产生塑性变形，从而使应力集中松弛的时间较短，故产生脆性断裂的倾向增大。因为有些材料的光滑试样在工程常见加载速度下并不反映脆化趋势。因此，由缺口冲击弯曲实验所得的实验值应该称为缺口冲击韧度，可能称为冲击吸收功要更确切些，它主要反映材料的缺口敏感性。

和缺口静弯实验结果一样，缺口冲击韧度（冲击吸收功）也是由弹性功、塑性功和断裂功三部分组成。对于不同的金属材料，其冲击吸收功 A_K 可以相同，但它们的弹性功、塑性功和断裂功却可能相差很大。若弹性功所占比例很大，塑性功小，断裂功几乎为零，则表明材料断裂前塑性变形小，裂纹一旦形成就立即扩展直到断裂，断口必然呈放射状甚至结晶状脆性断口。反之，若塑性变形功所占比例大，裂纹扩展的断裂功也大，则断口将呈纤维状为主的韧性断口。由此可见，A_K 值的大小并不能直接反映材料韧或脆的性质。实际上只有其中塑性功、特别是断裂功的大小才真正显示材料韧度的性质。

2 低温脆性及其测定方法

2.1 系列冲击试验与低温脆性

系列冲击试验在材料研究与生产实际中应用较广，因为它比其他试验方法更能灵敏地反映出材料力学性能随内因和外因变化的差异。对某些材料，当冲击试验分别在低温、室温和高温下进行时可以得到一系列冲击吸收功 A_K，将这些冲击吸收功与所对应的试验温度在直角坐标系中标出，然后用光滑曲线将这些实验数据连接起来，可以得到这种材料冲击吸收功与温度的关系曲线如图 5.5-9 所示。这种不同温度下的冲击试验称为系列冲击试验。据此可以评定材料的低温脆性、蓝脆和重结晶脆性等，而这些脆性是材料使用中力图避免出现的，因此系列冲击试验有一定的实用意义。

系列冲击试验证明：体心立方金属及合金或某些密排六方晶体金属及合金，尤其是工程上常用的中、低强度结构钢，当试验温度低于某一温度 t_k 时，材料由韧性状态转变为脆性状态，冲击吸收功明显下降，断裂机理由微孔聚集变

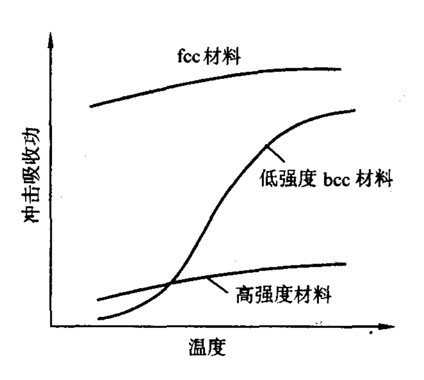


图 5.5-9 三类不同韧脆倾向的材料

为穿晶解理，断口特征由纤维状变为结晶状，这就是低温脆性。温度 t_k 称为韧脆转变温度。面心立方金属及合金一般没有低温脆性现象，但有实验证明，在 20～42 K 的极低温度下，奥氏体钢及铝合金有韧脆性。高强度钢及超高强度钢在很宽温度范围内冲击吸收功均较低，故韧脆转变不明显。实验中归纳有 3 种不同的冲击吸收功－温度关系曲线如图 5.5-9 所示。第一类曲线显示材料在很宽的试验温度范围内都是脆性的，如淬火态的高碳马氏体钢。第二类曲线显示具有面心立方结构的金属如铜、铝等材料在很低的温度下仍具有较高的韧度。这类材料的屈服强度对温度和应变速率的变化不敏感。第三类曲线显示材料在一定温度区间产生低温脆性转变，如体心立方金属及其合金、某些密排六方金属及其合金，及许多珠光体－铁素体两相钢。这类材料的屈服强度对温度和应变速率的变化是十分敏感的。

从宏观角度分析，材料低温脆性的产生与其屈服强度 R_{eL} 和断裂强度 σ_C，随温度的变化有关。因热激活对裂纹扩展的力 $\sigma_C=\left(\frac{2E\gamma_S}{\pi a}\right)^{\frac{1}{2}}$ 没有明显作用，故断裂强度随温度的变化很小，见图 5.5-10。屈服强度 R_{eL} 随温度的变化情况与材料的本性有关。具有体心立方或密排六方结构的金属或合金的屈服强度 R_{eL} 对温度变化十分敏感，温度降低，R_{eL} 急剧升高，故两线交于一点，该交点对应的温度即为 t_k。高于 t_k 时，$\sigma_C > R_{eL}$，材料受载后先屈服再断裂，为韧度断裂；低于 t_k 时，外加应力首先达到 σ_C，材料表现为脆性断裂。而面心立方结构材料的 R'_{eL} 随温度的下降变化不大，近似为一水平线（图 5.5-10 中虚线所示），即使在很低的温度仍未与 σ_C 曲线相交，故此种材料的脆性断裂现象不明显。

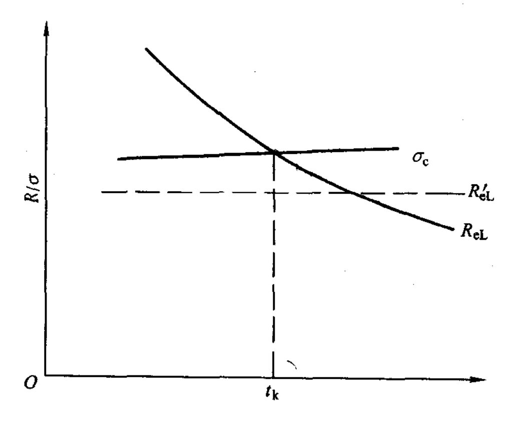


图 5.5-10 R_{eL}、R'_{eL} 和 σ_C 随温度变化示意图

微观上，体心立方金属的低温脆性与位错在晶体中运动的阻力 σ_i 对温度变化非常敏感有关，σ_i 在低温下增加，故该类材料在低温下处于脆性状态。面心立方金属因位错宽度比较大，σ_i 对温度变化不敏感，故一般不显示低温脆性。

体心立方金属的低温脆性还与迟屈服现象有关。即对该材料施加一大于 R_{eL} 的高速载荷时材料并不立即产生屈服，而需要经过一段孕育期才开始塑性变形。在孕育期间只产生弹性变形，而没有塑性变形消耗能量，故有利于裂纹的扩展，从而表现为脆性破坏。而具有面心立方结构材料的迟屈服现象不明显，故其低温脆性也不明显。

2.2 韧脆转变温度及其评价方法

工程上希望确定一个材料的韧脆转变温度，在此温度以上只要名义应力还处于弹性范围，材料就不会发生脆性破坏。在韧脆转变温度的确定标准一旦建立之后，实际上是按照韧脆转变温度的高低来选择材料。例如，有两种材料 A 和 B，在室温以上 A 的冲击韧度高于 B，但当温度降低时，A 的冲击韧度就急剧下降了，如按韧脆转变温度来选择材料时应选材料 B，见图 5.5-11。

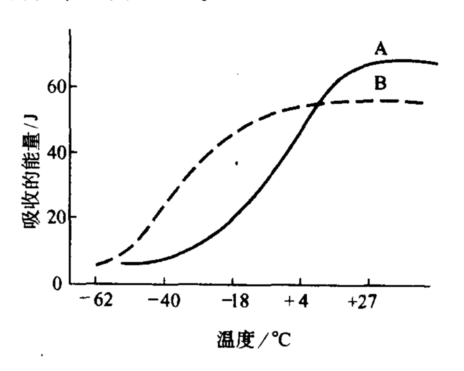


图 5.5-11 按韧脆转变温度选材

因为韧度是材料塑性变形和断裂全过程吸收能量的能力，它是强度和塑性的综合表现，因而在特定条件下，能量、强度和塑性都可用来表示韧度。所以，依照试样断裂消耗的功、断裂后塑性变形的大小及断口形貌均可以确定 t_k。目前尚无简单的判据求韧脆转变温度 t_k。通常只是根据能量、塑性变形或断口形貌随温度的变化定义 t_k。为此，需要在不同温度下进行冲击试验，根据试验结果作出冲击吸收功一温度曲线、试样断裂后塑性变形量和温度的关系曲线、断口形貌中各区所占面积和温度的关系曲线等，根据这些曲线求 t_k。下面介绍根据能量判据和断口形貌判据定义 t_k 的方法。

工程中广泛使用的中、低强度钢在常温下有很好的冲击韧性，但当使用温度低于某一温度时，其冲击韧性会急剧下降，断口特征由纤维状变为结晶状，断裂机理由微孔聚集型变为穿晶解理型。工程中，韧脆转变温度一般使用标准夏比 V 型缺口冲击试样来测定，因此，工程上韧脆转变温度被定义为：在一系列不同温度的冲击试验中，冲击吸收功急剧变化或断口形貌急剧转变的温度区域。为此，需要在不同温度下进行冲击试验，根据试验结果，以试验温度为横坐标，以冲击吸收功或脆性断面率为纵坐标绘制冲击吸收功-温度曲线、脆性断面率-温度曲线及侧膨胀值-温度曲线，如图 5.5-12 所示。再根据有关标准或双方协议，在曲线中确定韧脆转变温度。GB/T 229—1994 附录 B 中规定了韧脆转变温度的测定方法：

1）冲击吸收功一温度曲线上平台与下平台区间规定百分数（n）所对应的温度，用 ETT_n 表示。例如冲击吸收功上下平台区间 50%所对应的温度记为 ETT_{50}；

2）脆性断面率-温度曲线中规定脆性断面率（n）所对



应的温度，用 $FATT_n$ 表示，例如脆性断面率为 50% 所对应的温度记为 $FATT_{50}$。

3）侧膨胀值-温度曲线上平台与下平台区间某规定侧膨胀值所对应的温度，用 LETT 表示。

由于冲击试验中影响因素很多，试验数据比较分散，为了保证绘出完整、明确的曲线，每个试验温度一般用 3 支试样，试验温度的间隔和试验点应根据材料的低温特性和试验要求而定，一般为 20℃左右，曲线平缓时，温度间隔可大些，曲线陡峭时，温度间隔可小些。同时，用不同方法测定的韧脆转变温度是不同的，不能相互比较。

1）冲击吸收功法　采用不同温度下的冲击吸收功来绘制冲击吸收功-温度曲线，然后根据有关标准或双方协议，在曲线中确定韧脆转变温度。如图 5.5-12。

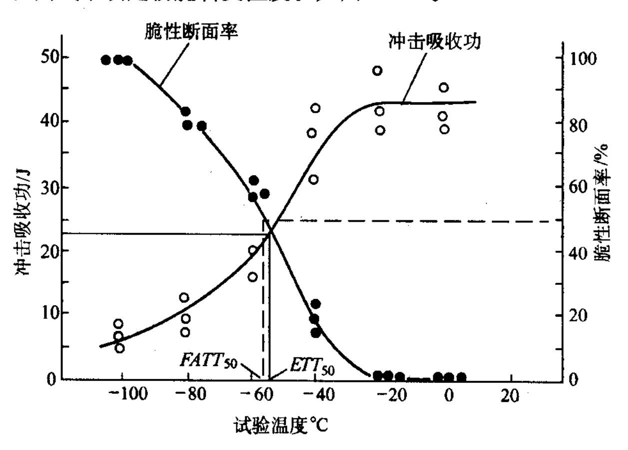


图 5.5-12　冲击吸收功-温度曲线和脆性断面率-温度曲线

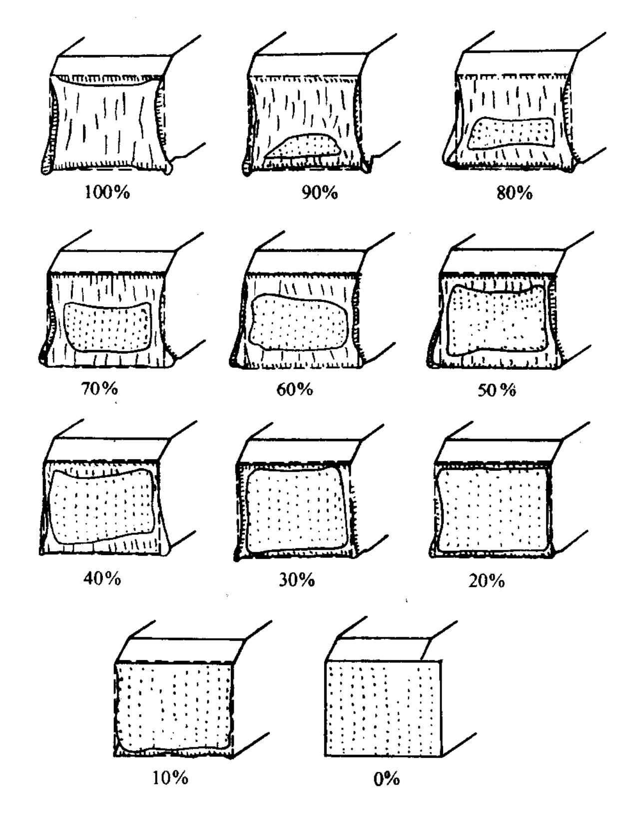


图 5.5-13　冲击试样断口纤维断面率示意图

2）脆性断面率法　通常在脆性断面率-温度曲线中规定某一脆性断面率（n）所对应的温度即为韧脆转变温度，如图 5.5-12。脆性断面率的测定可采用以下方法：

① 对比法　将冲击试样断口与冲击试样断口纤维断面率示意图（图 5.5-13）进行比较，估算出纤维断面率，然后计算脆性断面率。

② 游标卡尺测量法　按冲击试样断口形状，若能分为矩形、梯形时，可用游标卡尺测量晶状断面的尺寸，见图 5.5-14。测量断面中的 a 和 b 的平均值，测量值应精确到 0.5 mm，然后在表 5.5-4 中查出纤维断面率后计算脆性断面率。

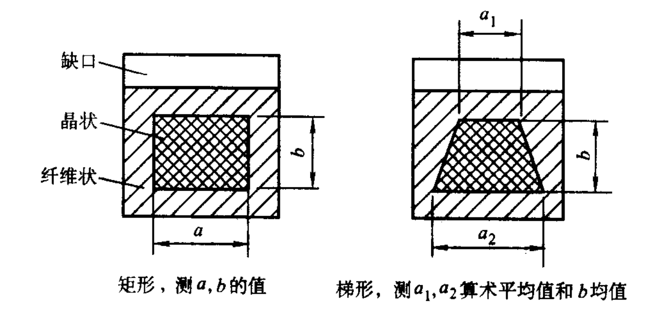


图 5.5-14　游标卡尺测量法示意图

表 5.5-4　纤维断面率　　%

b /mm	a′/mm																		
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0	8.5	9.0	9.5	10
1.0	99	98	98	97	96	96	95	94	94	93	92	92	91	91	90	89	89	88	88
1.5	98	97	96	95	94	93	92	92	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81
2.0	98	96	95	94	92	91	90	89	88	86	85	84	82	81	80	79	77	76	75
2.5	97	95	94	92	91	89	88	86	84	83	81	80	78	77	75	73	72	70	69
3.0	96	94	92	91	89	87	85	83	81	79	77	76	74	72	70	68	66	64	62
3.5	96	93	91	89	87	85	82	80	78	76	74	72	69	67	65	63	61	58	56
4.0	95	92	90	88	85	82	80	77	75	72	70	67	65	62	60	57	55	52	50
4.5	94	92	89	86	83	80	77	75	72	69	66	63	61	58	55	52	49	46	44
5.0	94	91	88	85	81	78	75	72	69	66	62	59	56	53	50	47	44	41	38
5.5	93	90	86	83	79	76	72	69	66	62	59	55	52	48	45	42	38	35	31
6.0	92	89	85	81	77	74	70	66	62	59	55	51	47	44	40	36	33	29	25
6.5	92	88	84	80	76	72	67	63	59	55	51	47	43	39	35	31	27	23	19
7.0	91	87	82	78	74	69	65	61	56	52	47	43	39	34	30	26	21	17	12
7.5	91	86	81	77	72	67	62	58	53	48	44	39	34	30	25	20	16	11	6
8.0	90	85	80	75	70	65	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10	5	0

③ 数字图像法　将冲击断口拍成数字图像或通过扫描仪扫描成图像，用图像分析软件测量脆性断面率。

④ 放大测量法　把冲击试样断口拍成放大照片，用求积仪测量晶状区面积。也可用低倍显微镜等光学仪器测量晶状区面积，然后计算出脆性断面率。

⑤ 卡片测量法　用透明塑料薄膜制成方孔卡片或网格卡片，测量晶状区面积，然后计算出脆性断面率。

以上纤维或晶状断面率修约到百分之一。

3）侧膨胀法　采用不同温度下的冲击断口侧膨胀值来确定韧脆转变温度。

当试样断裂成两截时，应分别测量两截试样的侧膨胀值，并取其中较大者为该试样的侧膨胀值。因为破断试样的一半可能两侧面都包含最大膨胀点，或只有一侧面包含，或两侧面都不包含。因此，必须测量与试样未变形部分所决定的平面相对应的每一截试样的每一边的膨胀量，如图 5.5-15 所示，例如，如果 A_1 大于 A_2，A_3 大于 A_4，则侧膨胀值为 A_1+A_3。

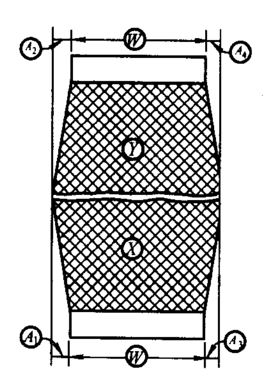


图 5.5-15　冲击断面侧膨胀值测量示意图

在测量各侧面变形之前，必须目视检查两截试样上有无毛刺，如果有毛刺，应用金刚砂布或其他方法进行清除，但要保证不要损伤要测量的凸起部位。然后，检查每一个断面，以确信凸起部位没有因与支座或试验机等相碰而受到损害。受到损害的试样有可能产生较大的测量误差。

测量冲击断口侧膨胀值可用如下方法。

a）侧膨胀仪测量法：当使用专门的侧膨胀仪测量侧膨胀量时，应先校正零位，然后取一截试样，把被测面紧贴在基座上，膨胀部位的最高点顶在百分表砧面上，记录读数；取另一截试样，在同一侧重复上述测量，所测两个值中的较大者即为试样该侧的膨胀值。按上述步骤，测出两截试样另一侧的膨胀量，两侧的膨胀量之和即为该试样的侧膨胀值。

b）游标卡尺测量法：首先在缺口处测量试样原始宽度，把冲断的两截试样缺口背面重合，并使侧面位于同一平面，压紧试样，使游标卡尺测量面平行于试样侧面，测量断口侧面膨胀最高点之间的距离，所测的两值之差即为该试样的侧膨胀值。

用以上方法测得的侧膨胀值应保留 2 位有效数字。

根据不同温度下试样断口的侧膨胀值可绘制出侧膨胀值－温度曲线，以确定韧脆转变温度。

2.3　影响材料低温脆性的因素

1）晶体结构的影响　体心立方金属及其合金存在低温脆性，面心立方金属及其合金一般不存在低温脆性。体心立方金属的低温脆性可能和迟屈服现象有密切关系。所谓迟屈服是指当用高于材料屈服极限的载荷以高加载速度作用于体心立方结构材料时，瞬间并不屈服，需在该应力下保持一定时间后才发生屈服。且温度越低，持续的时间越长，这就为裂纹的发生和传播造成有利条件。中、低强度钢的基体是体心立方结构的铁素体，故都有明显的低温脆性。

2）化学成分的影响　间隙溶质元素含量增加，冲击吸收功-温线曲线上平台高阶能下降，韧脆转变温度提高。这是由于间隙溶质元素溶人基体金属晶格中，通过与位借的交互作用偏聚于位错线附近形成柯氏气团，既增加 σ_i，又使 k_y 增加，致使 R_{eL} 升高，所以钢的脆性增大。

钢中加入置换型溶质元素（Ni、Mn 例外）一般也降低高阶能，提高韧脆转变温度，但这种影响较间隙溶质原子小得多。置换型溶质元素对韧脆转变温度的影响与 σ_i、k_y 及 γ_S 的变化有关。Ni 减小低温时的 σ_i 和 k_y，故韧度提高。另外，Ni 还增加层错能，促进低温时螺位错交滑移，使裂纹扩展消耗功增加，故韧度增加。若置换型溶质元素降低层错能，促进位错扩展或形成孪晶，使螺位错交滑移困难，则钢的韧度下降。

杂质元素 S、P、Pb、Sn 等使钢的韧度下降。这是由于它们偏聚于晶界，降低晶界表面能，产生沿晶脆性断裂，同时降低脆断应力所致。

3）显微组织的影响

① 晶粒大小　细化晶粒可使材料韧度增加。图 5.5-16 为铁素体晶粒直径与韧脆转变温度的关系，这表明韧脆转变温度与 $d^{-\frac{1}{2}}$ 成线性关系。研究表明，不仅铁素体晶粒大小与韧脆转变温度呈线性关系，而且马氏体板条束宽度、上贝氏体铁素体条束宽度、原始奥氏体晶粒尺寸和韧脆转变温度之间也呈线性关系。还有人提出，减小亚晶粒和胞状结构尺寸也能提高材料的韧度。

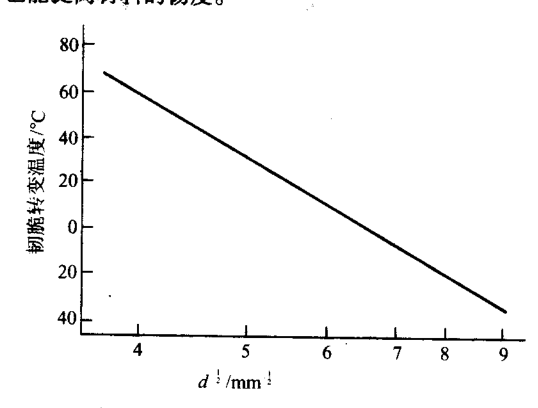


图 5.5-16　韧脆转变温度和铁素体晶粒直径的关系

细化晶粒提高韧度的原因有：晶界是裂纹扩展的阻力；晶界前塞积的位错数减少，有利于降低应力集中；晶界总面积增加，使晶界上杂质浓度减少，避免产生沿晶脆性断裂。

② 金相组织　在较低强度水平，强度相同而组织不同的钢，其冲击吸收功和韧脆转变温度以回火索氏体最佳，贝氏体回火组织次之，片状珠光体组织最差。此外，球化处理能改善钢的韧度。

在较高强度水平时，中、高碳钢经等温淬火获得下贝氏体组织，其冲击吸收功和韧脆转变温度优于同强度的淬火马氏体并回火的组织。

在相同强度水平，典型上贝氏体的韧脆转变温度高于下贝氏体的韧脆转变温度。但低碳钢低温上贝氏体（B_1）的韧度却高于回火马氏体的韧度，这是由于在低温上贝氏体中渗碳体沿奥氏体晶界的析出受到抑制，减少了晶界裂纹所致。

在低碳合金钢中，经不完全等温处理获得贝氏体和马氏体的混合组织，其韧度比单一马氏体或单一贝氏体组织要



好。这是因为贝氏体先于马氏体形成，优先将奥氏体晶粒分割成几部分，使随后形成的马氏体限制在较小范围内，从而获得了极为细小的混合组织。裂纹在此种组织内扩展要多次改变方向，消耗能量较大，故钢的韧度较高。关于中碳合金钢马氏体－贝氏体混合组织的韧度，亦视钢在奥氏体化后的冷却过程中贝氏体和马氏体的形成顺序而定，只有贝氏体先于马氏体形成，韧度才可以改善。

在马氏体钢中存在稳定残余奥氏体，可以抑制解理断裂，从而显著改善钢的韧度。马氏体钢中的残余奥氏体膜也有类似作用。

钢中碳化物及夹杂物等第二相对钢的脆性的影响程度取决于第二相质点的大小、形状、分布、第二相性质及其与基体的结合力等因素。一般第二相尺寸增加，材料的韧度下降，韧脆转变温度升高。第二相的形状对材料脆性也有影响，球状第二相材料的韧度较好。

4）加载速率的影响　提高加载速率如同降低温度，使材料脆性增大，韧脆转变温度提高。

加载速率对钢脆性的影响与钢的强度水平有关。一般，中、低强度钢的韧脆转变温度对加载速率比较敏感，而高强度钢和超高强度钢的韧脆转变温度则对加载速率的敏感性较小。

5）试样形状和尺寸的影响　缺口曲率半径越小，t_k 越高，因此，V型缺口试样的 t_k 高于U型试样的 t_k。

当不改变缺口尺寸而只增加试样宽度（或厚度）时，t_k 升高。若试样各部分尺寸按比例增加时，t_k 也升高。这是由于试样尺寸增加时应力状态变硬，且缺陷几率增大，故脆性增大。

3 多次冲击实验

3.1 多次冲击的方法和原理

工程中有许多机件是在多次冲击载荷下工作的。典型的例子如凿岩机活塞、钎尾、钎杆、锻锤杆、锻模等。虽然多次冲击的研究迄今已有七十多年的历史，但和其它类型的疲劳研究相比，工作做得并不算多。这是因为长期以来人们对它的作用和地位存在着不同的看法。国内这方面的研究工作开始于1959年，迄今也存在不同看法。由于多次冲击不同于一次冲击，两者本质不同，因此不能用一次冲击吸收功的高低来作为评定经受多次冲击载荷零件的选材依据，这种看法比较容易为人们接受。而多次冲击与疲劳的异同，则是人们关心的所在，因为看法分歧多源于此。国外（主要是日本）20世纪60年代以后在这方面进行了大量工作。由于采用了动态应力应变测定，运用了断裂力学和电子显微镜断口等分析研究方法，使这方面的工作有了较大进展，从而为深入了解多冲的实质、多冲与疲劳的差异提供了新的途径。

多冲与疲劳相比有其相同之处。例如，当把多冲试验结果用 $\sigma - N_f$ 曲线表示时，符合 Coffin－Manson 规律。多冲与疲劳的破坏过程相同。电子显微镜断口分析表明，它们有着相同的破坏机制。因此应该说，多冲属于疲劳范畴。多冲实质上相当于冲击疲劳过负荷持久值的范围，因此，多冲抗力反映了材料对冲击疲劳的过载抗力。

但是，多次冲击载荷也有其自身的特点：①冲击载荷的特性表现为应力在材料内部以波的形式高速传播。对于钢铁材料，弹性波的传播速度约为5 000 m/s，因此，对于有限尺寸的零件，这种波很快便可到达其表面，一部分成为透射波，穿出零件表面；一部分成为反射波，并在物体内产生叠加现象，形成很复杂的应力，对多次冲击载荷下零件的寿命产生重大影响。②材料在多冲载荷作用下有明显不同于普通疲劳的尺寸（体积）效应。缺口效应也比普通疲劳大。③材料在多冲载荷下要发生一些独特的组织和性能变化，如弹性模量、弹性滞后环、屈服极限、应变硬化指数以及 Bauschinger 效应等在程度上甚至性质上出现有别于一般低周疲劳的变化。鉴于多冲载荷的上述特点，就使得材料在多冲载荷下的行为和疲劳行为存在差异，同时也导致了研究这些行为的复杂性。

目前还没有统一表示多冲抗力的方法，一般用某种冲击能量 A 下的冲断周次 N 或用要求的冲击工作寿命 N 时的冲断能量 A 来表示试样的多冲抗力。

3.2 多次冲击抗力的规律

为了研究材料在多冲载荷下的力学行为，人们已设计了多种形式的试验机，进行不同加载方式下的试验研究。其中包括多冲弯曲、多冲拉伸、多冲压缩和多冲扭转试验，但研究最多的还是多冲弯曲和多冲拉伸试验。这里着重介绍这两种试验中得到的若干基本规律。

1）强度与韧度不同的两种材料，在其冲击能量 A 和冲击破断周次 N 的 $A-N$ 曲线上存在交点。在交点的上方，即在极高的冲击能量下，多冲抗力决定于材料的韧度；而在交点的下方，即在较低的冲击能量下，多冲抗力则主要决定于材料的强度。这一结论由图5.5-17可清楚看到。三种不同强度、韧度的材料在 $A-N$ 曲线上均存在交点，并且交点的位置都在破断周次相当低的 $10^2 \sim 10^3$ 的范围内。当 $N>10^3$ 次时，强度最高、韧度最低的淬火低温回火T8钢具有最高的多冲抗力。

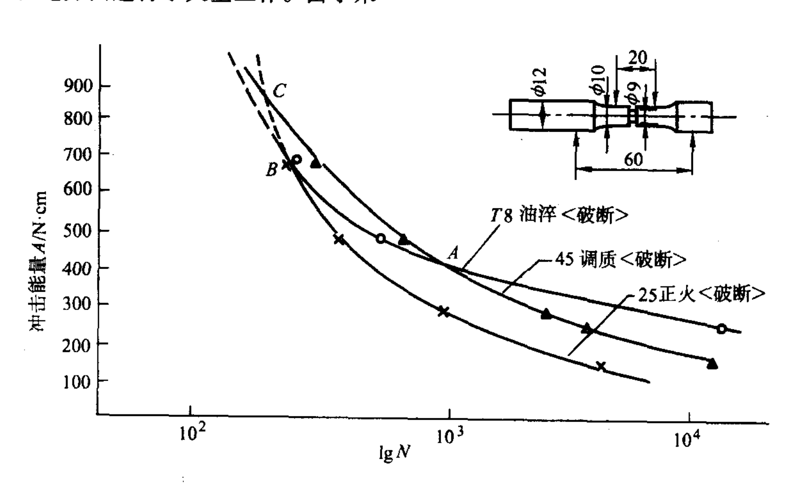


图5.5-17　三种典型材料的多冲 $A-N$ 曲线

2）淬火回火钢的多冲破断周次 N 随回火温度而变化，且在一定温度回火后会出现峰值，峰值的位置取决于冲击能量。当冲击能量降低，峰值向低温回火方向转移，如图5.5-18所示，它是从50钢得到的。峰值的转移说明在一定的冲击能量下对材料要求有一定的强度与塑性、韧度的配合。多冲抗力的峰值转移现象在不同碳含量的钢中普遍存在。而且在不到 10^4 次冲击破断的能量范围内，对于碳钢来说，多冲抗力最佳的回火温度随钢中碳含量的降低向低温回火方向移动，如T8钢为470℃、50钢为350℃、40钢为320℃、30钢为300℃、20钢为200℃甚至不回火。进一步的研究表明。只有当钢中的碳含量小于0.45%C时，才存在明显的峰值转移，而在大于0.45%C时，没有发现明显的峰值转移现象，在所试冲击破断周次能量范围内，均以400℃回火多冲抗力最高。

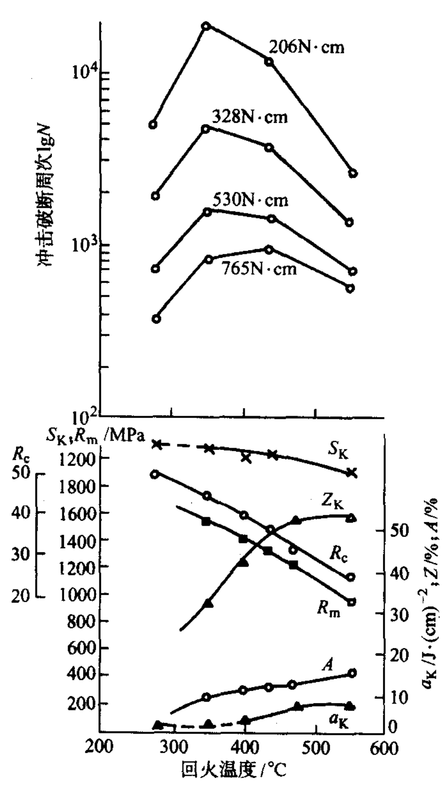


图5.5-18　50钢回火温度与机械性能

3）冲击吸收功 A_K 对多冲抗力的影响与材料的强度水平有关。如图5.5-19所示，在低中强度范围内，在相同强度水平下，材料的冲击吸收功 A_K 对多冲抗力影响不大。在高强度范围（$R_m>1\,275$ MPa），加入某些合金元素改善马氏体的塑性，对材料的多冲抗力的提高产生有利影响。

由于我国一般机械中的零部件普遍存在着塑性韧度有余而强度不足的问题，上述材料多冲抗力的研究结果，为提高这类零部件的使用强度水平，发挥材料的强度潜力提供了试验依据。已经在延长这类零部件的寿命，减轻重量等方面发挥了重要作用。如铆接风枪的铆钉窝，过去由于追求高的冲击韧度，将铆钉窝（高碳钢制造）整体调质，然后再两端局部淬火低温回火。结果，使用中腰部因冲击疲劳而折断，寿命很低。改用整体淬火整体低温回火后，寿命显著提高。又如1 t、5 t、10 t模锻锤锤杆，在不改变原用钢材条件下，将原采用的淬火高温回火（调质）工艺改为淬火中温回火，使表面硬度由原250HB左右提高到40～45HRC，使用寿命提高3.4到20倍以上。凿岩机活塞、十字槽螺钉冲头等高碳钢淬火低温回火制造的零件，硬度很高，只要在稍许或基本不降低硬度、强度的情况下，适当提高塑性和韧度，就可以使使用寿命得到大幅度的改善。

需要指出的是，用 $A-N$ 曲线表示的试验方法存在不少缺点：第一，试验机冲头的动能（冲击能量 A）除一部分为试样以应变能的形式吸收外，尚有一部分被冲锤和支座所吸收，以及消耗于撞击点的塑性变形。故严格地说，冲击能量 A 并不代表试样吸收的冲击功。即使在相同的冲击能量下，由于试样的几何形状和刚度不同，其所产生的最大冲击载荷也是不同的，所以 $A-N$ 曲线的力学意义并不清楚。第二，$A-N$ 曲线实验结果，无法和用应力或应变表示的疲劳试验结果（$S-N$ 曲线或 $\epsilon-N$ 曲线）进行比较，也无法深入研究两者的差异。第三，$A-N$ 曲线无法确定可供设计计算使用的多冲抗力指标，只能在十分固定的条件下提供相对试验数据，作为材料、工艺变革的对比，这样就使多冲试验的使用受到限制。因此，应积极开展在多冲载荷下依靠应力或应变等测试手段进行的冲击疲劳研究工作。

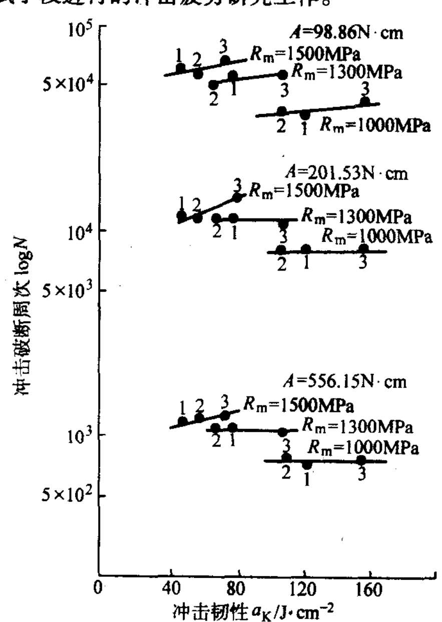


图5.5-19　三种钢在不同强度水平下多冲抗力及不同能量与冲击吸收功的关系

1—40钢；2—40MnB；3—40CrNiMoA

4　塑料的冲击试验

塑料的冲击强度在工程应用上是一项重要的性能指标。塑料的缺陷在冲击试验中很敏感，因此，冲击试验也常用于塑料成形工艺和生产过程中的质量控制。

塑料冲击试验的种类依据试验温度可分为常温冲击、低温冲击和高温冲击3种；根据试样的受力状态可分为弯曲冲击（包括简支梁冲击和悬臂梁冲击）、拉伸冲击、扭转冲击和剪切冲击；按照采用的能量大小和冲击次数可分为大能量的一次冲击和小能量的多次冲击试验。

最常用的是简支梁冲击、悬臂梁冲击和落锤冲击试验。这里只介绍简支梁冲击试验和悬臂梁冲击试验。

4.1　简支梁冲击试验

（1）试验原理

用已知能量的摆锤冲击紧贴在两支撑块上支撑成水平梁的试样并使之破坏，测定试样在破坏时吸收的能量，并用试样的单位横截面积所吸收的打击能表示冲击强度。试验时打击中心应位于两支座的正中间，若被测试样为缺口试样，则

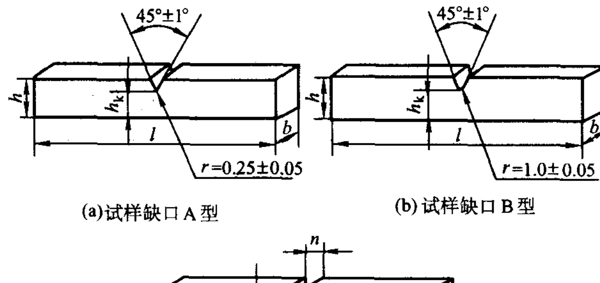


打击中心应正对缺口。相应的国家标准是 GB/T 1043—1993《硬质塑料简支梁冲击试验方法》。

简支梁冲击试验简单易行，在控制产品质量和比较材料的韧性时经常使用。

(2) 试样

1) 简支梁冲击试样类型和尺寸见图 5.5-20，图 5.5-21 及表 5.5-5。



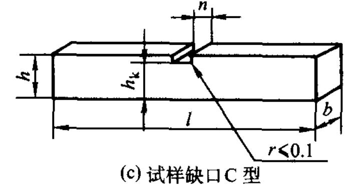


图 5.5-20 缺口冲击试验

l—试样长度；h—试样厚度；r—缺口底部半径；b—试样宽度
h_k—试样缺口剩余厚度；n—缺口宽度

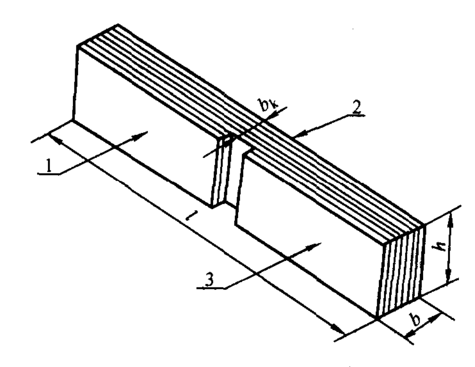


图 5.5-21 侧向试验的层压板缺口冲击

1—支撑方向；2—冲击方向；3—支撑方向

表 5.5-5 试样类型、尺寸及跨距 mm

试样类型	长度 L	宽度 b	厚度 h	跨距
1	80±2	10±0.5	4±0.2	60
2	50±1	6±0.2	4±0.2	40
3	120±2	15±0.5	10±0.5	70
4	125±2	13±0.5	13±0.5	95

2) 简支梁冲击试样缺口类型和尺寸（表 5.5-6)。

表 5.5-6 缺口类型和缺口尺寸 mm

试样类型	缺口类型	缺口剩余厚度	缺口底部圆弧半径		缺口宽度	
			基本尺寸	偏差	基本尺寸	偏差
1~4	A	0.8d	0.25	±0.05	—	
1~4	B	0.8d	1.0	±0.05	—	
1，3	C	2/3d	≤0.1		2	±0.2
2	C	2/3d	≤0.1		0.8	±0.1

3) 试样缺口推荐经机械加工而成。

4) 各向异性的材料需根据测试方向加工试样。

(3) 试验方法

1) 试验前冲击试验机应进行空击校验，对试验机进行摩擦损失的校正，该能量损失不得超过表 5.5-7 摆锤冲击试验机特性参数规定的允许误差。超过允许误差的应对试验机进行校正。

表 5.5-7 摆锤冲击试验机特性参数

摆锤冲击能量/J	冲击速度 /m·s⁻¹	允许最大摩擦损失/%	校正后的允许误差/J
0.5	2.9（±10%）	4	0.01
1.0	2.9（±10%）	2	0.01
2.0	2.9（±10%）	1	0.01
4.0	2.9（±10%）	0.5	0.02
7.5	3.8（±10%）	0.5	0.05
15.0	3.8（±10%）	0.5	0.05
25.0	3.8（±10%）	0.5	0.10
50.0	3.8（±10%）	0.5	0.10

2) 摆锤的选择　选择摆锤的依据是：冲击试样消耗的能量在摆锤冲击能量的 10%~85%范围内。如果符合这一能量范围的有多个摆锤时，应选用最大能量的摆锤。

3) 试验时试样应紧贴在支撑块上，并使冲击刀刃对准试样中心。对于缺口试样，冲击刀刃应对准缺口背面的中心位置，冲击后从刻度盘上读取冲击吸收功。

(4) 试验结果

1) 无缺口试样简支梁冲击强度 a 计算

$$a=\frac{A}{bh}\times 10^3 \tag{5.5-5}$$

式中，a 为无缺口试样简支梁冲击强度，kJ/m²；A 为无缺口试样冲击吸收功，J；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm。

2) 缺口试样简支梁冲击强度 a_k 计算

$$a_k=\frac{A_k}{bh_k}\times 10^3 \tag{5.5-6}$$

式中，a_k 为缺口试样简支梁冲击强度，kJ/m²；A_k 为缺口试样冲击吸收功，J；b 为试样宽度，mm；h_k 为缺口处剩余厚度，mm。

3) 侧向缺口试样简支梁冲击强度 a_k 计算

$$a_k=\frac{A_k}{b_k h}\times 10^3 \tag{5.5-7}$$

式中，a_k 为侧向缺口试样简支梁冲击强度，kJ/m²；A_k 为侧向缺口试样冲击吸收功，J；b_k 为缺口处的剩余宽度，mm；h 为试样厚度，mm。

4) 测试结果以每组试样的算术平均值表示，并取 2 位有效数字，如需要计算标准偏差按式 (5.1-39) 计算。

(5) 破坏类型

1) 完全破坏　经过 1 次冲击使试样分成两段或几段。

2) 部分破坏　一种不完全破坏，即无缺口试样或缺口试样的横断面至少断开 90%。

3) 无破坏　一种不完全破坏，即无缺口试样或缺口试样的横断面断开部分小于 90%。

试样无破坏的冲击吸收功不取值。试样完全破坏或部分破坏的冲击吸收功可以取值。

如果在同一组试样的测试中观察到 1 种以上的破坏类型，须注明每种破坏类型的平均冲击吸收功和该种破坏类型试样的百分数，不同破坏类型的测试结果不能进行比较。

4.2　悬臂梁冲击试验

悬臂梁冲击试验是对材料韧性进行测量的另一种试验方法，对使用简支梁冲击试验中冲不断的材料，使用悬臂梁冲击试验就显得特别重要。

（1）试验原理

由已知能量的摆锤对垂直固定成悬臂梁的试样进行1次弯曲负荷冲击，测量试样破坏时所吸收的冲击功。试样破断时所吸收的冲击功与试样原始横截面积之比为悬臂梁冲击强度。摆锤的冲击线与试样的夹具和试样缺口的中心线相隔距离为22 mm ± 0.2 mm。国家标准是GB/T 1843—1996《塑料悬臂梁冲击试验方法》。

（2）试样尺寸与制备

悬臂梁冲击试样形状和尺寸如下。

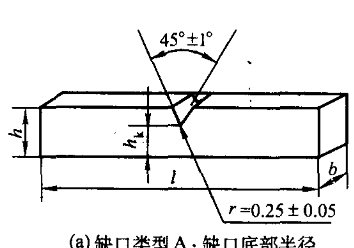
最佳试样为1型试样，见表5.5-8。如果试样是由板材或构件中切取的，其厚度与板材或构件的厚度相同，超过10.2 mm的应单面加工至10.2 mm。

a）悬臂梁冲击试样类型和尺寸（表5.5-8）

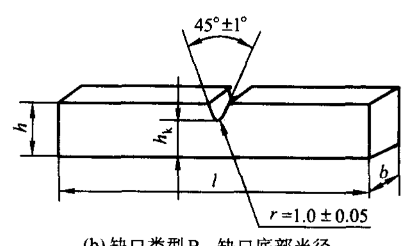
表5.5-8　悬臂梁冲击试样类型和尺寸　mm

试样类型	长度 L	厚度 h	宽度 b
1	80 ± 2	10 ± 0.2	4 ± 0.2
2	63.5 ± 2	12.7 ± 0.2	12.7 ± 0.2
3	63.5 ± 2	12.7 ± 0.2	6.4 ± 0.2
4	63.5 ± 2	12.7 ± 0.2	3.2 ± 0.2

b）试样缺口类型和尺寸（见图5.5-22）



(a) 缺口类型A：缺口底部半径 r_N =0.25mm ± 0.05nm



(b) 缺口类型B：缺口底部半径 r_N=1.0mm ± 0.05mm

图5.5-22　试样缺口类型和尺寸

c）缺口底部剩余厚度

试样类型1：8.0 mm ± 0.2 mm;

试样类型2～4：10.2 mm ± 0.2 mm;

试样缺口必须经机械加工而成。试样在机械加工时刀尖线速度推荐90～185 mm/min。

对于各向异性的板材，需从板材的纵横两个方向各取一组试样。每组试样应测试10个。

（3）试验方法

1）摆锤的选择　选择摆锤的依据是：冲击试样消耗的能量在摆锤总能量的10%～80%范围内。如果符合这一能量范围的有多个摆锤时，应选用最大能量的摆锤。

2）进行冲击试验，记录所测的摩擦的损失。该能量损失不得超过表5.5-9中规定的允许误差。

表5.5-9　摆锤冲击试验机特性参数

摆锤能量（公称的）/J	冲击速度 /m·s⁻¹	无试样时的最大摩擦损失/J	有试样经校正后的允许误差/J
1.0	3.5（±10%）	0.02	0.01
2.75	3.5（±10%）	0.03	0.01
5.5	3.5（±10%）	0.03	0.02
11.0	3.5（±10%）	0.05	0.05
22.0	3.5（±10%）	0.10	0.10

3）试验时首先抬起并锁住摆锤，把试样放在虎钳上夹住试样。缺口试样试验时，缺口应在摆锤冲击刃的一侧，然后释放摆锤，记录试样吸收的冲击功。

4）对试样吸收的冲击功进行摩阻和风阻损失修正。通常试验机出厂时都备有校正风阻和摩擦损失的图表或其他修正方法。

（4）试验结果

1）无缺口悬臂梁冲击强度 a 计算

$$a=\frac{A}{bh}\times 10^3 \tag{5.5-8}$$

式中，a 为无缺口试样悬臂梁冲击强度，kJ/m²；A 为无缺口试样冲击吸收功，J；b 为试样宽度，mm；h 为试样厚度，mm。

2）缺口试样悬臂梁冲击强度或反置缺口试样悬臂梁冲击强度 a_k 计算

$$a_k=\frac{A_k}{bh_k}\times 10^3 \tag{5.5-9}$$

式中，a_k 为缺口试样悬臂梁冲击强度或反置缺口试样悬臂梁冲击强度，kJ/m²；A_k 为缺口试样冲击吸收功，J；b 为试样宽度，mm；h_k 为缺口处剩余厚度，mm。

3）冲击试验结果以每组10个试样的算术平均值表示，并取2位有效数字。如需要计算标准偏差按式（5.1-39）计算。

（5）破坏类型

1）完全破坏　指试样在冲击试验中断裂成两段或多段。

2）铰链破坏　指断裂的试样由没有刚性的很薄表皮连在一起的一种不完全破坏。

3）部分破坏　指除铰链破坏以外的不完全破坏。

4）不破坏　指试样未破坏，只是产生弯曲变形并有应力发白现象。

破坏类型的注明如下：

1）部分破坏的冲击吸收功可以取值并以部分破坏或P注明。

2）试样无破坏的冲击吸收功不取值，以无破坏注明或NB注明。

3）如果在同一组试样的测试中观察到1种以上的破坏类型，须注明每种破坏类型的平均冲击吸收功和该种破坏类型试样的百分数，不同破坏类型的测试结果不能进行比较。

编写：杨晓华（福州大学）



第6章　材料的断裂韧度试验

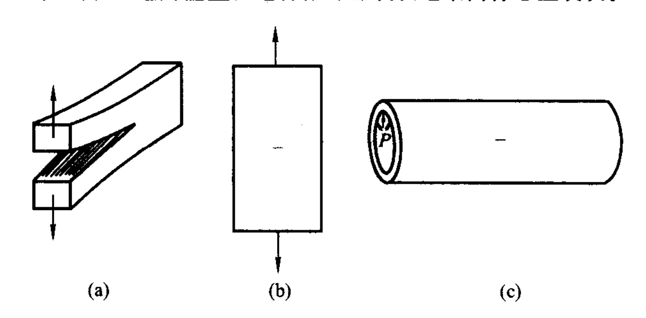
1　裂纹尖端的应力场

线弹性断裂力学的研究对象是带有裂纹的线弹性体。它假定裂纹尖端的应力仍服从虎克定律。严格说来，只有玻璃和陶瓷这样的脆性材料才算理想的弹性体。为使线弹性断裂力学能够用于金属，必须符合这样的条件，即：金属材料裂纹尖端的塑性区尺寸与裂纹长度相比，是一很小的数值，它只适用于 $R_{eL}>1\,200$ MPa 的高强度钢，或者是厚截面的中强度钢（$R_{eL}>500\sim1\,000$ MPa）以及低温下的中低强度钢。在这些情况下，裂纹尖端塑性区尺寸很小，可近似看成理想弹性体，而应用线弹性力学来进行分析时，所带来的误差在工程计算中是允许的。在线弹性断裂力学中有以 Griffith - Orowan 为基础的能量理论和 Irwin 的应力强度因子理论。

1.1　三种断裂类型

根据裂纹体的受载和变形情况，可将裂纹分为三种类型：

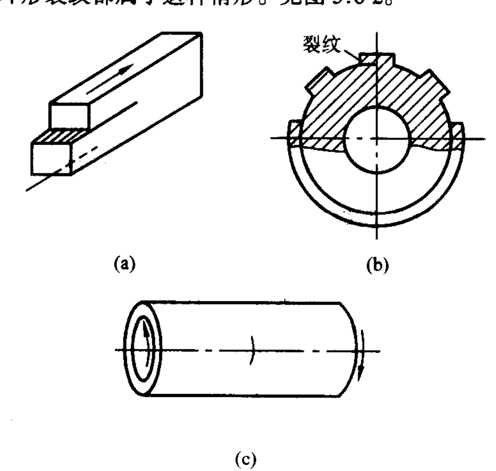
1）张开型（或称拉伸型）裂纹　如图5.6-1所示，外加正应力垂直于裂纹面，在应力 σ 作用下裂纹尖端张开，扩展方向和正应力垂直。这种张开型裂纹通常简称Ⅰ型裂纹。



(a)　(b)　(c)

图 5.6-1　Ⅰ型（张开型）裂纹

2）滑开型（或称剪切型）裂纹　剪切应力平行于裂纹面，裂纹滑开扩展，通常称为Ⅱ型裂纹。如轮齿或花键根部沿切线方向的裂纹引起的断裂，或者一个受扭转的薄壁圆筒上的环形裂纹都属于这种情形。见图5.6-2。



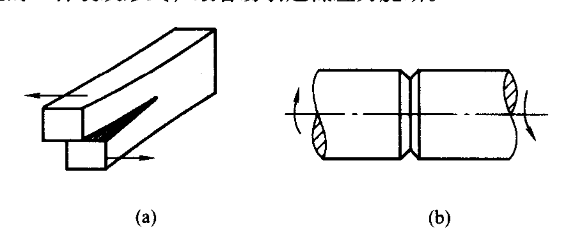
(a)　(b)

(c)

图 5.6-2　Ⅱ型（滑移型）裂纹

3）撕开型裂纹　如图5.6-3所示，在切应力作用下，一个裂纹面在另一裂纹面上滑动脱开，裂纹前沿平行于滑动方向，如同撕布一样，这称为撕开型裂纹，也简称Ⅲ型裂纹。例如圆轴上有一环形切槽，受到扭转作用引起的断裂。

实际工程构件中裂纹形式大多属于Ⅰ型裂纹。也是最危险的一种裂纹形式，最容易引起低应力脆断。



(a)　(b)

图 5.6-3　Ⅲ型（撕裂型）裂纹

1.2　Ⅰ型裂纹尖端的应力场

设一无限大平板中心含有一长为 $2a$ 的穿透裂纹，垂直和平行裂纹面方向平板受均匀的拉伸载荷作用，如图5.6-4所示。1957年 Irwin 得出离裂纹尖端为 $P(r,\theta)$ 的一点的应力和位移为

$$\left.\begin{aligned}\sigma_x&=\frac{K_{\rm I}}{(2\pi r)^{1/2}}\cos\frac{\theta}{2}\left[1-\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\right]\\\sigma_y&=\frac{K_{\rm I}}{(2\pi r)^{1/2}}\cos\frac{\theta}{2}\left[1+\sin\frac{\theta}{2}\sin\frac{3\theta}{2}\right]\\\tau_{xy}&=\frac{K_{\rm I}}{(2\pi r)^{1/2}}\sin\frac{\theta}{2}\cos\frac{\theta}{2}\cos\frac{3\theta}{2}\end{aligned}\right\}\quad(5.6\text{-}1)$$

对于薄板平面应力状态，$\sigma_z=0$，$\tau_{xz}=\tau_{yz}=0$，σ_x、σ_y、τ_{xy} 3个应力分量作用在 XOY 平面内。

对于厚板平面应变状态，$\varepsilon_z=0$，故有 $\sigma_z=\upsilon(\sigma_x+\sigma_y)$，$\tau_{xz}=\tau_{yz}=0$，即尖端附近的应变仅存在 ε_x、ε_y 和 γ_{xy} 3个应变分量存在于 XOY 平面内。

以上是裂纹尖端附近一点 $P(r,\theta)$ 的应力情况，对于某点的位移则有

$$\left.\begin{aligned}u&=\frac{K_{\rm I}}{4G}\left(\frac{r}{2\pi}\right)^{1/2}\left[(2k-1)\cos\frac{\theta}{2}-\cos\frac{3\theta}{2}\right]\\v&=\frac{K_{\rm I}}{4G}\left(\frac{r}{2\pi}\right)^{1/2}\left[(2k+1)\sin\frac{\theta}{2}-\sin\frac{3\theta}{2}\right]\end{aligned}\right\}\quad(5.6\text{-}2)$$

式中，u，v 分别为 x、y 方向的位移，mm；G 为材料的剪切弹性模量，MPa；k 为反映应力状态的量。

平面应力情况下

$$k=(3-\mu)/(1+\mu)$$

Z 方向的位移 $w=-\dfrac{\mu}{E}\int(\sigma_x+\sigma_y)\,{\rm d}z$

平面应变情况时

$$k=3-4\mu$$
$$w=0$$

式中，μ 为材料的泊松比。

1.3　应力强度因子 $K_{\rm I}$

由上述裂纹尖端应力场可知，如给定裂纹尖端某点的位置时［即距离 (r,θ) 已知］，裂纹尖端某点的应力、位移和应变完全由 $K_{\rm I}$ 决定，如将应力写成一般通式

$$\sigma_{ij}=\frac{K_{\rm I}}{(2\pi r)^{1/2}}f_{ij}(\theta)\quad(5.6\text{-}3)$$

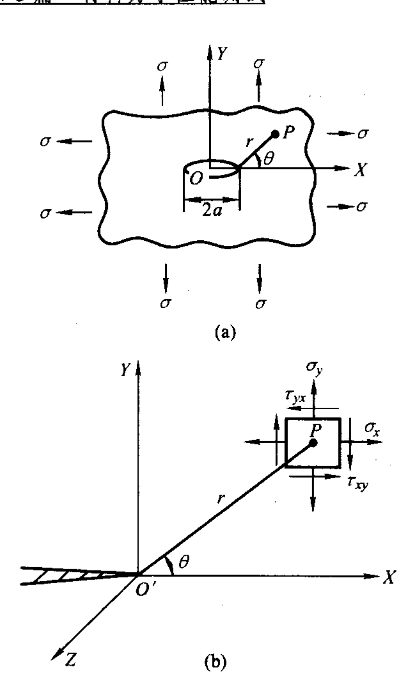


图 5.6-4　裂纹顶端附近的应力场 K_I

即可更清楚地看出，裂纹尖端应力应变场（图 5.6-4）的强弱程度完全由 K_I 决定，因此把 K_I 称为应力强度因子。应力强度因子 K_I 决定于裂纹的形状和尺寸，也决定于应力的大小。如对无限大平板内中心含有穿透裂纹 $K_I=\sigma(\pi a)^{1/2}$，由此可知线弹性断裂力学并不像传统力学那样，单纯用应力大小来描述裂纹尖端的应力场，而是同时考虑应力与裂纹形状及尺寸的综合影响。

由公式（5.6-3）可知，当 $r\to 0$ 时 $\sigma_{ij}\to\infty$，此时裂纹尖端处的应力趋于无穷大，这表明裂纹尖端处应力是奇异点，应力场具有 $r^{-1/2}$ 阶奇异性。从公式（5.6-1）还可看出，当 $\theta=0$，即在裂纹的延长线上

$$\sigma_x=\sigma_y=\frac{K_I}{(2\pi r)^{1/2}};\quad \tau_{xy}=0$$

这表明裂纹在 XOY 平面时，切应力为零，而拉应力最大，所以裂纹容易沿着该平面扩展。K_I 的单位为 $\mathrm{MPa}\cdot m^{1/2}$。

2　断裂韧度和断裂判据

2.1　断裂韧度 K_C 和 K_{IC}

按照经典的强度理论，当最大应力达到材料的屈服强度或强度极限时，构件就要破坏。但研究含裂纹体的材料强度时，如上节所述，由于裂纹尖端的应力具有 $r^{-1/2}$ 的奇异性，当 $r\to 0$ 时，$\sigma_{ij}\to\infty$，构件就失去了承载能力，也就是说，只要构件一有裂纹就会破坏，这显然是和实际情况不符的。这也说明经典的强度理论，单纯用应力大小来判断受载的裂纹体是否破坏，是不正确的。对于受载的裂纹体，既然找出应力强度因子 K_I 是描写裂纹尖端应力场强弱程度的力学参量，可以推断当应力增大时，K_I 也逐渐增加，当 K_I 达到某一临界值时，带裂纹的构件就断裂了。这一临界值便称为断裂韧度 K_C 或 K_{IC}。应当注意，K_I 和 K_C 或 K_{IC}是不同的。K_I 是受外界条件影响的反映裂纹尖端应力场强弱程度的力学度量，它不仅随外加应力和裂纹长度的变化而变化，也和裂纹的形状类型，以及加载方式有关，但它和材料本身的固有性能无关。而断裂韧度 K_C 和 K_{IC} 则是反映材料阻止裂纹扩展的能力，因此是材料本身的特性。K_C 和 K_{IC} 不同点在于，K_C 是平面应力状态下的断裂韧度，它和板材或试样厚度有关，而当板材厚度增加到达到平面应变状态时，断裂韧度就趋于一稳定的最低值，这时便与板材或试样的厚度无关了，如图 5.6-5，我们称为 K_{IC}，或平面应变的断裂韧度，它才真正是一材料常数，反映了材料阻止裂纹扩展的能力。

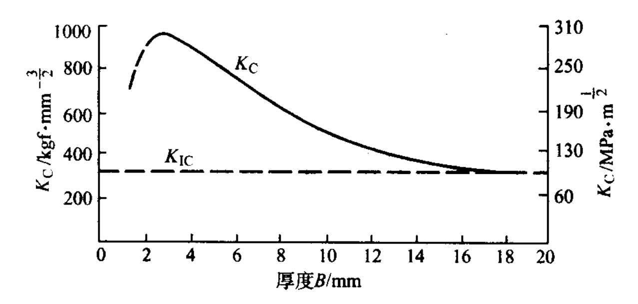


图 5.6-5　断裂韧度 K_C 与试样厚度 B 的关系

我们通常测定的材料断裂韧度，就是平面应变断裂韧度 K_{IC}。而建立的断裂判据也是以 K_{IC}为标准的，因为它反映了最危险的平面应变断裂情况。从平面应力向平面应变过渡的板材厚度取决于材料的强度，材料的屈服强度越高，达到平面应变状态的板材厚度越小。

2.2　断裂判据

当应力强度因子增大到一临界值，这一临界值在数值上等于材料的平面应变断裂韧度 K_{IC}时，裂纹就立即失稳扩展，构件就发生脆断。于是，断裂判据便可表达为

$$K_I=K_{IC} \tag{5.6-4}$$

这一表达式和材料力学中的失效判据 $\sigma=R_{eL}$或 $\sigma=R_m$ 是相似的，公式的左端都是表示外界载荷条件（断裂力学的 K_I 还包含裂纹的形状和尺寸），而公式的右端则表示材料本身的某项固有性能。

断裂判据可直接应用于工程设计中。例如，对无限大平板中心含有尺寸为 $2a$ 的穿透裂纹时，K_I 的表达式为

$$K_I=\sigma(\pi a)^{1/2}=K_{IC} \tag{5.6-5}$$

根据这个公式，当我们用无损检测技术，探测出材料内部的裂纹尺寸时，而材料的断裂韧度 K_{IC}通过实验已经测出的话，我们可立即求出零构件的最大工作应力 σ；反之，当已知工作应力，可同样根据这公式，求出零构件内部所允许的最大裂纹尺寸 a_c。如裂纹尺寸大于 a_c，零构件将被认为是不安全的，因而不允许使用。因为断裂判据是建立在严密的线弹性断裂力学基础之上的，所以它是完全可靠的。因而现在可以不再象过去那样，为了防止脆断，凭经验提出材料应有一定的塑性和冲击韧度值。相比之下，原来办法就不是很安全可靠了，而且它也不能定量地用于工程设计中，因为它不能准确地给出所允许的最大工作应力和裂纹尺寸。

2.3　几种常见裂纹的应力强度因子

断裂判据 $K_I=K_{IC}$建立之后，要确定零构件所允许的工作应力和裂纹尺寸，必须从力学上计算应力强度因子和实验上测定材料的断裂韧度。因为应力强度因子值除与工作应力有关外，还与裂纹的形状和位置有关，本节主要介绍几种常见裂纹应力强度因子的表达式和可供参考的图解。一般地说，应力强度因子 K_I 可表达为 $K_I=Y\sigma(a)^{1/2}$，式中 Y 为裂纹形状和位置的函数。

1）对无限大平板中心有穿透裂纹，如图 5.6-6。

$$K_I=Y\sigma(a)^{1/2}\qquad Y=(\pi)^{1/2} \tag{5.6-6}$$

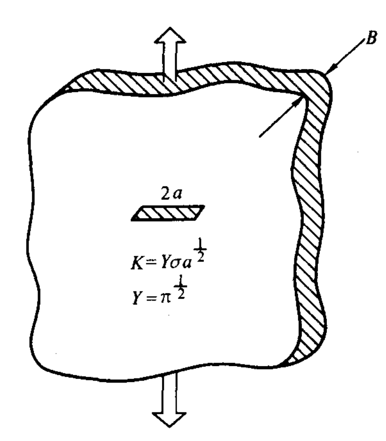


图 5.6-6　无限大平板中心有穿透裂纹

2）对无限大平板，板的一侧有单边裂纹，如图 5.6-7。

$$K_I = Y\sigma\ (a)^{1/2} \qquad Y = 1.12\ (\pi)^{1/2} \qquad (5.6\text{-}7)$$

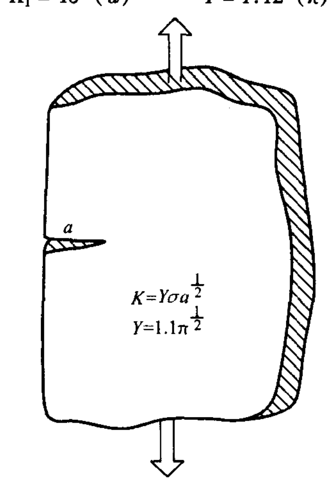


图 5.6-7　无限大平板，板的一侧有单边裂纹

3）对有限宽平板，中心有穿透裂纹，如图 5.6-8。

$$K_I = Y\frac{Fa^{1/2}}{BW} \qquad (5.6\text{-}8)$$

Y 是 $2a/W$ 的函数，可由图中实线所示查出。

4）对有限宽平板，板的两侧有双边裂纹，如图 5.6-8 虚线所示。

$$K_I = Y\frac{Fa^{1/2}}{BW} \qquad (5.6\text{-}9)$$

Y 也是 $2a/W$ 的函数，但由图中虚线所示查出。

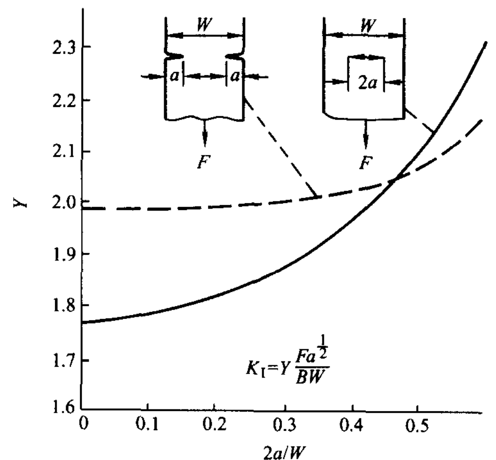


图 5.6-8　有限宽平板，中心有穿透裂纹/两侧有双边裂纹

5）对圆柱形试样上有环形裂纹，如图 5.6-9，试样外径为 D，d 为试样净截面直径，$D-d/2$ 为缺口和引发的疲劳裂纹长度。

$$K_I = Y\frac{F}{D^{3/2}} \qquad (5.6\text{-}10)$$

$Y = 1.72\dfrac{D}{d} - 1.27$，$Y$ 为 D/d 的函数，可由图 5.6-9 查出。

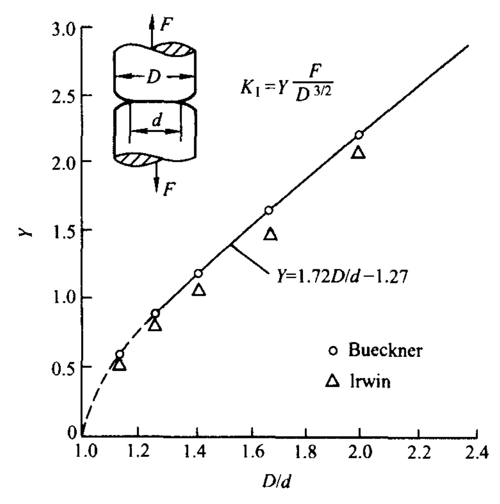


图 5.6-9　圆柱形试样上有环形裂纹

应该指出，圆柱试样带环形裂纹，在裂纹尖端附近存在三向应力，不存在无应力的自由表面。即使试样尺寸较小，也能满足平面应变条件，因此可用这种试样，测定材料的断裂韧度。

6）对三点弯曲试样，在缺口尖端引发疲劳裂纹，如图 5.6-10 所示。

$$K_I = Y\frac{6Ma^{1/2}}{BW^2} \qquad (5.6\text{-}11)$$

Y 是 a/W 的函数，可由图 5.6-10 的曲线查出。用三点弯曲试样是测定材料断裂韧度的简便方法。

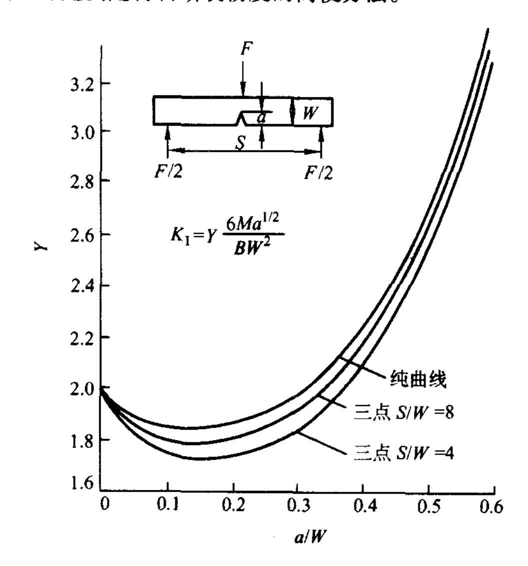


图 5.6-10　三点弯曲试样，在缺口尖端引发疲劳裂纹

7）对有限宽平板，板的一侧有单边裂纹，如图 5.6-11。

$$K_I = Y\frac{Fa^{1/2}}{BW} \qquad (5.6\text{-}12)$$

Y 也是 $2a/W$ 的函数，其函数曲线可按图 5.6-11 查找。

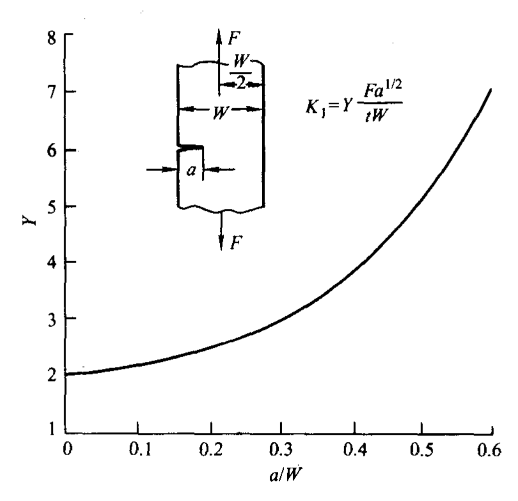


图 5.6-11　对有限宽平板，板的一侧有单边裂纹

8）当板厚为无限大，表面有半椭圆的裂纹时，如图5.6-12a、b所示，实际上这是工程结构件最常见的缺陷形式，例如压力容器与管道，其脆性破坏大多是从表面缺陷处开始的。但表面裂纹与穿透裂纹不同，它是一个三维问题而不是一个二维问题，这在数学上处理起来非常困难，所以目前只有近似解法。

$$K_I = 1.12\sigma\left(\frac{\pi a}{Q}\right)^{1/2} \tag{5.6-13}$$

Q 值由图 5.6-12b 所示的曲线中查得。

9）对无限厚平板体内的椭圆形裂纹，如图5.6-12b和图5.6-12c中所示。椭圆上任一点 P 的位置由 β 角而定，椭圆的长半轴为 c，短半轴为 a，K_p 的表达式为

$$K_p = Y\sigma\ (a/Q)^{1/2}\ \left(\sin^2\beta + \frac{a^2}{c^2}\cos^2\beta\right)^{1/2} \tag{5.6-14}$$

$Y=\ (\pi)^{1/2}$，式中之 Q 为裂纹形状系数，取决于 $a/2c$ 及 $\sigma/R_{r0.2}$，可由图 5.6-12（b）中查出。椭圆裂纹上各处的应力强度因子是不同的，在短半轴上最大，在长半轴上最小。圆形裂纹是椭圆裂纹的特殊情况，这时 $K_I = Y\sigma\ (a/Q)^{1/2}$，$Y=\ (\pi)^{1/2}$，$K_I = \frac{2}{\pi}\sigma\ (\pi a)^{1/2}$。

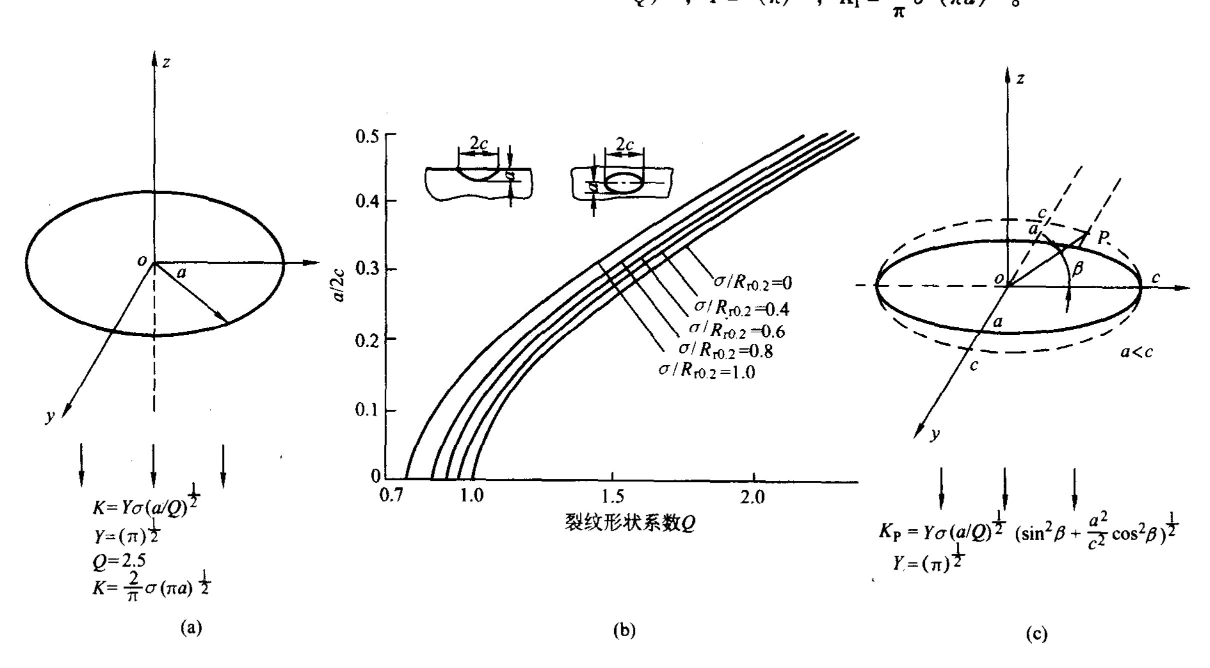


图 5.6-12　对无限厚平板表面/体内的椭圆形裂纹

3　材料断裂韧度 K_{IC} 的测定

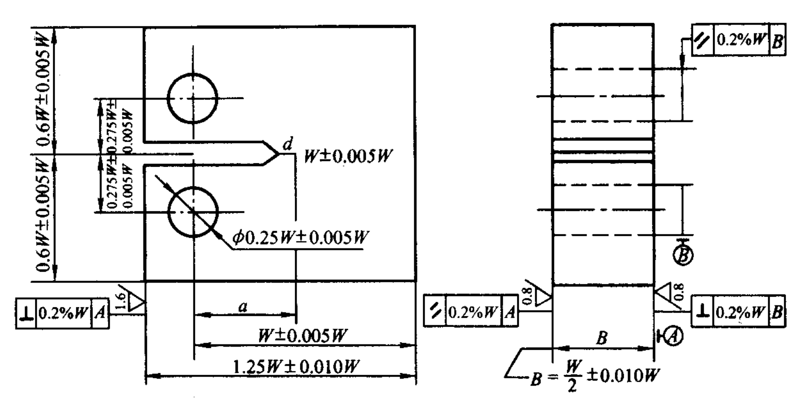
3.1　试样制备

用于测试 K_{IC} 的标准试样主要是三点弯曲试样与紧凑拉伸试样。它们的形状尺寸如图 5.6-13 a,b 所示。引发裂纹的缺口可采用钼丝线切割加工，其宽度一般为0.12 mm。缺口根部的疲劳裂纹可以在高频拉伸疲劳试验机上预制。

(a) 三点弯曲试样

图 5.6-13　两种典型的断裂韧度试样





(b) 紧凑拉伸试样

续图 5.6-13

利用高频、中频或低频的疲劳试验机均可预制疲劳裂纹。由于高频疲劳机比较省时，所以应用较广泛。但高频机是利用共振式加载，所以对于较大的试样，则必须采用加载吨位较大的中、低频（液压式）疲劳试验机。

在预制疲劳裂纹过程中，所加的疲劳载荷必须加以控制，其计算式（最大的疲劳载荷 F_{max}）为

$$F_{max} \leqslant \frac{BW^{1/2}}{f_2\ (a/W)} K_{fmax} \text{（紧凑拉伸）} \quad (5.6\text{-}15)$$

$$F_{max} \leqslant \frac{BW^{3/2}}{f_1\ (a/W)} K_{fmax} \text{（三点弯曲）} \quad (5.6\text{-}16)$$

在预制疲劳裂纹的开始阶段，最大应力强度因子 K_{fmax} 可控制在 $0.8K_{IC}$，其中 K_{IC} 为材料断裂韧性的估计值。当裂纹扩展到最后阶段时，即在裂纹总长度最后的 2.5%的距离内，应使疲劳载荷产生的最大应力强度因子 $K_{fmax} \leqslant 0.6K_{IC}$，并同时满足 $K_{fmax}/E < 0.000\ 32m^{1/2}$。可在这两个公式中取较小的一个 K_{fmax}。代入式（5.6-15）（5.6-16）中计算 F_{max} 值。当对材料的 K_{IC} 值一无所知时，则可按 $K_{fmax}/E < 0.000\ 32m^{1/2}$ 来确定 K_{fmax}，然后求得 F_{max}。

此外，预制疲劳裂纹还要注意：

1）疲劳裂纹长度应不小于 2.5%W，且不小于 1.3 mm。

2）最后的裂纹总长度（即缺口长度或线切割长度加上预制疲劳裂纹长度）以应控制在（0.45～0.55）W 范围内。

3）试验时，频率不宜超过 100 Hz，预制疲劳裂纹的总循环次数应在 10^4～10^6 范围内。

4）当在 T_1 温度预制疲劳裂纹，而在 T_2 温度做断裂韧性试验时，应当控制 $K_{fmax} \leqslant 0.6\left(\frac{R_{eL1}}{R_{eL2}}\right) K_{IC}$，其中 R_{eL1} 和 R_{eL2} 分别为材料在温度 T_1 和 T_2 时的屈服强度，K_{IC} 为材料估计的断裂韧度值。

5）裂纹长度　裂纹长度包括缺口深度。为了保证线弹性断裂力学的有效性和精度，对三点弯曲试样与紧凑拉伸试样来说，其裂纹尖端的塑性区尺寸应限制在 $r_y \leqslant \frac{a}{15\pi}$ 的范围内，这样才能保证 K_I 有小于 7%的相对误差。若以 $r_y = \frac{1}{6\pi}\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2$ 代入上述条件，即可得式（5.6-17）。

$$a \geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2 \quad (5.6\text{-}17)$$

6）试样厚度　为满足平面应变要求，试样厚度必须超过某一定数值，这时断裂韧度才趋于一稳定的最低值，这才是我们要测定的 K_{IC}。大量试验表明，试样厚度 B 必须

$$B \geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2 \quad (5.6\text{-}18)$$

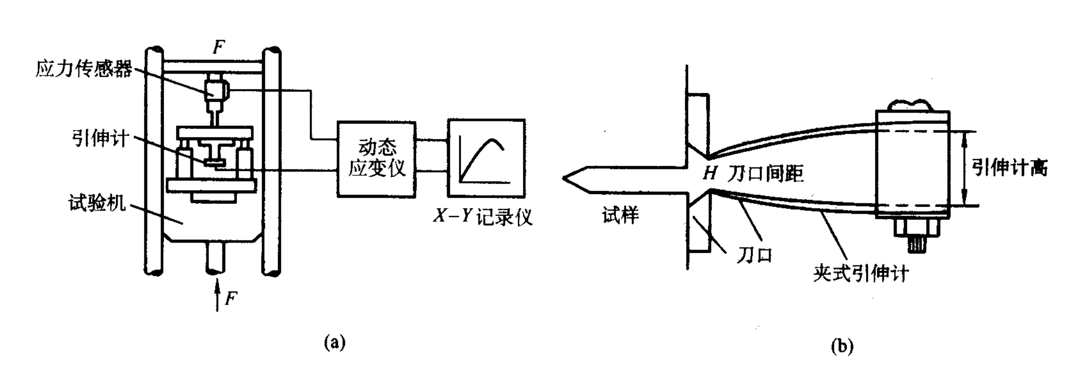
7）韧带尺寸 $W-a$　试样宽度扣除裂纹长度称之为韧带尺寸。若韧带尺寸过小，裂纹顶端塑性变形的阻力显著减小，以致在载荷—位移曲线上过早地发生非线性偏离，这样求得的临界载荷 F_Q 就偏低，因此，韧带尺寸也要满足

$$W - a \geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2 \quad (5.6\text{-}19)$$

在确定试样尺寸时，因材料的 K_{IC} 未知，需参考类似材料相同的热处理状态且其 K_{IC} 已知者，作一估计。

3.2 测试方法

K_{IC} 的测试设备可用示意图 5.6-14a、b 表示。



(a)　　(b)

图 5.6-14 K_{IC} 测试设备示意图

首先记录出 $F-V$（或 Δ）曲线。在试验机的横梁上，装上专用支座，支座间距相当于试样跨距，机器油缸下装载荷传感器，下连压头，试样下裂纹嘴两边跨接传递裂纹嘴张开量 V 的传感器——夹式引伸计。加载过程中，载荷传感器传出载荷 F 的信号，夹式引伸计传出裂纹嘴张开量 V 的讯号，再通过放大器输入 $X-Y$ 记录仪，为选择 $X-Y$ 记录仪的量程，应使初始弹性直线段的斜率为 0.7~1.5，最好大于1。记录下 $F-V$（或 Δ）曲线。然后依 $F-V$ 曲线确定裂纹失稳扩张的临界载荷 F_Q，根据 F_Q 和试样压断后实测的裂纹长度 a 代入 K_I 表达式以求 K_Q。

$X-Y$ 记录仪上测得的 $F-V$ 曲线，可有三种情况，见图 5.6-15。对强度高韧度低的材料，在加载过程中，$F-V$ 最初照直线关系上升，裂纹无明显扩展，当载荷达到临界值时试样就突然断裂，这就是 $F-V$ 曲线中的第三种情况，计算 K_{IC} 时的 F_Q 就是 F_{max}；对强度较低塑性韧度较好的材料，达到一定载荷后，试样中间部分处于平面应变状态，发生突然开裂，此时载荷出现突然下降但立即又复上升，这是因为表面层为平面应力状态，断裂时要消耗更大的变形能，直到某一更大载荷试样才发生完全断裂，这就是 $F-V$ 曲线中的第二种情况；对于韧度更好的材料，可能在试样中心平面应变区尚未开裂前，裂纹尖端已有较大的塑性区，产生明显的钝化，从而在裂纹扩展之前，就有一定的张开，所以 $F-V$ 曲线一开始就较早地偏离直线，当中心平面应变区开始断裂时，载荷本应下降，但表层有较厚的平面应力区，该区要消耗大量的变形功才能断裂，所以仍表现为载荷上升，实际上这是掩盖了中心平面应变区应产生的载荷下降，这就是 $F-V$ 曲线中的第一种情况。

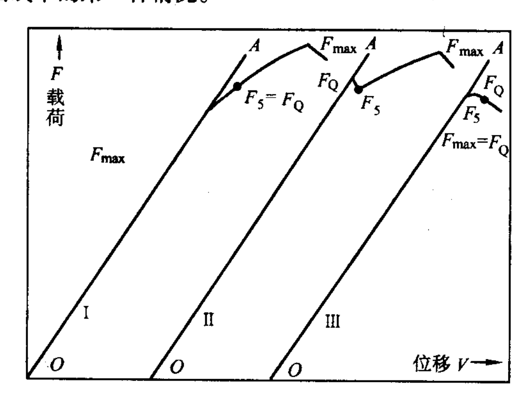


图 5.6-15　$F-V$ 曲线

为了确定试样裂纹失稳扩展时的临界载荷 F_Q，采取以下办法：从原点作一比原始斜率 OA 小 5% 的割线，割线和 $F-V$ 曲线相交，交点叫做 F_5。如果 F_5 之前没比 F_5 更大的载荷，则 F_5 就定为 F_Q（如 $F-V$ 曲线中之的第一种情况），如果 F_5 以前有更大的高峰载荷，则取此高峰载荷为 F_Q（图 5.6-15 中 $F-V$ 曲线中第二或第三种情况）。

为什么以 F_5 来确定 F_Q？假如试样在加载过程中，裂纹尖端如果既没有塑性变形，也没有裂纹扩展，此时的 $F-V$ 曲线就应该是一条直线。反之，如果裂纹扩展了或者尖端有明显的塑性变形，$F-V$ 曲线将偏离直线。也就是说，$F-V$ 曲线斜率下降是由裂纹扩展或者尖端塑性变形这两个因素共同造成的。现在我们要确定的是裂纹失稳扩展的临界载荷，自然要扣除塑性变形这一因素的影响。已知平面应变断裂时裂纹端部的塑性区尺寸为

$$R_y = 2r_y = \frac{1}{3\pi}\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2 \qquad (5.6\text{-}20)$$

根据 Irwin 的等效裂纹模型，塑性区的作用相当于裂纹等效扩展了一个长度 $\Delta a = r_y$。为了排除试样的实际裂纹长度的影响，可以引入裂纹相对等效扩展量 $\Delta a/a$ 的概念。根据 K_{IC} 测试规范规定，试样的裂纹长度应有 $a \geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2$，因此裂纹的最大相对等效扩展量为

$$\frac{\Delta a}{a} = \frac{r_y}{a} \leqslant \frac{\frac{1}{6\pi}\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2}{2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2} = 2\% \qquad (5.6\text{-}21)$$

这就是说，塑性区的作用可使曲线 $F-V$ 的斜率下降，相当于相对裂纹扩展量的 2%。这一相对裂纹扩展量，经详细计算，折合成使 $F-V$ 曲线斜率下降了 5%（其详细推算这里略去）。

裂纹长度的测量见图 5.6-16。试样中心为平面应变区，裂纹扩展较快，两侧表面处于平面应力状态，裂纹扩展较慢，所以裂纹前沿成一弧形，用工具显微镜在断口上测量中间 3 个点的数据，取平均值。

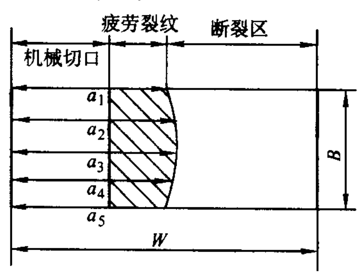


图 5.6-16　裂纹长度的测量

在确定了 F_Q 和裂纹长度后，将其值代入三点弯曲或紧凑拉伸试样的 K_I 表达式，便可求得临界状态的 K_Q。

三点弯曲试样 K_I 表达式为

$$K_Q = \frac{F_Q S}{BW^{3/2}} f_1\left(\frac{a}{W}\right) \qquad (5.6\text{-}22)$$

式中，$f_1\left(\frac{a}{W}\right) = \{3\left(\frac{a}{W}\right)^{1/2}\left[1.99-\left(\frac{a}{W}\right)\left(1-\frac{a}{W}\right)\left(2.15-3.93\frac{a}{W}+2.7\frac{a^2}{W^2}\right)\right]\}/\{2\left(1+2\frac{a}{W}\right)\left(1-\frac{a}{W}\right)^{3/2}\}$，$f_1\left(\frac{a}{W}\right)$ 的数值可查表 5.6-1，S 为跨度（支点间距）

表 5.6-1　$\frac{S}{W}=4.0$ 标准试样的形状系数 $f_1\left(\frac{a}{W}\right)$

$\frac{a}{W}$	$f_1\left(\frac{a}{W}\right)$	$\frac{a}{W}$	$f_1\left(\frac{a}{W}\right)$
0.450	2.29	0.505	2.70
0.455	2.32	0.510	2.75
0.460	2.35	0.515	2.79
0.465	2.39	0.520	2.84
0.470	2.43	0.525	2.89
0.475	2.46	0.530	2.94
0.480	2.50	0.535	2.99
0.485	2.54	0.540	3.04
0.490	2.58	0.545	3.09
0.495	2.62	0.550	3.14
0.500	2.66		

紧凑拉伸试样 K_I 的表达式为



$$K_Q = \frac{F_Q}{BW^{1/2}} f_2\left(\frac{a}{W}\right) \tag{5.6-23}$$

式中，$f_2\left(\frac{a}{W}\right) = \dfrac{2+\frac{a}{W}}{\left(1-\frac{a}{W}\right)^{3/2}}\left[0.886 + 4.5\frac{a}{W} - 13.32\left(\frac{a}{W}\right)^2 + 14.72\left(\frac{a}{W}\right)^3 - 5.6\left(\frac{a}{W}\right)^4\right]$，$f_2\left(\frac{a}{W}\right)$的数值可查表 5.6-2。

表 5.6-2　标准紧凑拉伸试样的形状系数 $f_2\left(\frac{a}{W}\right)$

$\frac{a}{W}$	$f_2\left(\frac{a}{W}\right)$	$\frac{a}{W}$	$f_2\left(\frac{a}{W}\right)$
0.450	8.34	0.505	9.81
0.455	8.46	0.510	9.96
0.460	8.58	0.515	10.12
0.465	8.70	0.520	10.29
0.470	8.83	0.525	10.45
0.475	8.96	0.530	10.63
0.480	9.09	0.535	10.80
0.485	9.23	0.540	10.98
0.490	9.37	0.545	11.17
0.495	9.51	0.550	11.36
0.500	9.66		

这样得出的 K_Q，是否就是平面应变状态下的 K_{IC} 呢？还不一定，尚须检验 K_Q 的有效性。K_Q 要有效还需要满足以下两个条件：

$$1)\ B\ 和\ a\ 均 \geqslant 2.5\left(\frac{K_Q}{R_{eL}}\right)^2 \tag{5.6-24}$$

$$2)\ \frac{F_{max}}{F_Q} \leqslant 1.1 \tag{5.6-25}$$

注意条件 1）B 和 a 均 $\geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2$ 并非等同，这是因为在 B 和 a 略大于 $2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2$ 的情况下，由 5% 割线求得 F_Q（因而也就是 K_Q），其 K_Q 值往往低于 K_{IC}，因此可能并不满足 $B \geqslant 2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2$，为此，规范中增加了载荷比的判据，即 $\frac{F_{max}}{F_Q} \leqslant 1.1$。由图 5.6-17 可知，$K_{max}$ 与 K_{IC} 都随试样厚度而变化，当试样厚度增加时两者渐趋近 K_{IC}，只要 $\frac{F_{max}}{F_Q} \leqslant 1.1$，$K_Q$ 和 K_{IC} 的误差就不会超过 10%。

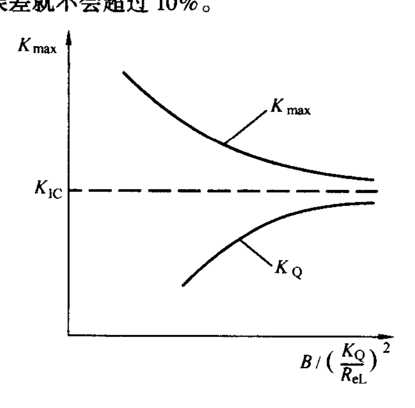


图 5.6-17　K_{max} 及 K_Q 与试样厚度的关系

如按上述步骤得到的 K_Q 满足以上两个条件，则 K_Q 有效，K_Q 即为 K_{IC}。如不满足，则应加大试样尺寸而重做试验，新试样尺寸至少应为原试样的 1.5 倍。

4　J 积分

前面我们已经讨论过，一般金属材料由于裂纹尖端有很高的应力集中，导致裂纹前沿有一塑性区存在，当塑性区尺寸远远小于裂纹尺寸时，这时线弹性断裂力学仍可近似地使用，即把它当作小范围屈服问题处理。但在工程上还有两类问题，一个是大范围屈服问题，一个是全面屈服的问题，这是线弹性断裂力学所不能解决的。所谓大范围屈服问题是指材料的塑性区尺寸已经接近甚至超过裂纹尺寸，这时用应力强度因子修正已经无效。在工程上如压力容器和管道壁的长穿透裂纹所引起的平面应力断裂，就属于这种情况。至于全面屈服问题，工程上如压力容器的接管部位或焊接结构未经退火的焊缝区，由于高度的应力集中和残余应力，在这种高应变区内，较小的裂纹也能发生扩展而引起断裂。这两类问题都属于弹塑性断裂力学要解决的问题。目前用于弹塑性断裂力学的研究方法有两个：即裂纹尖端张开位移法（crack tip opening displacement）简写 CTOD 法，另一种则为 J 积分法。

4.1　J 积分概念

在讨论线弹性或小范围屈服的裂纹体断裂时，线弹性断裂力学理论提出了两种断裂判据，G 判据和 K 判据，而且指出这两种断裂判据是等效的。用断裂力学研究问题的另一种方法，能量分析方法——研究裂纹扩展过程中的动力即系统能量的变化，提出力学参量能量释放率 G 及对应的断裂韧度 G_C 和 G 判据。Griffith 提出，裂纹扩展过程中的动力为弹性能的释放率，用 G 表示。

设裂纹扩展阻力为 R，裂纹扩展要消耗能量于裂纹上下形成两个新表面的表面能，用单位面积表面能 $2\gamma s$ 表示。对金属材料，裂纹扩展前都要产生塑性变形，设裂纹扩展单位面积所消耗的塑性变形功为 $2\gamma P$。因此，裂纹扩展单位面积所消耗的总能量 R 为

$$R = 2(\gamma s + \gamma P) \tag{5.6-26}$$

设裂纹扩展单位面积所需动力为 G，G 只来自于系统弹性应变能 U_e 的释放，也称为裂纹扩展能量率。$U_e = -\sigma\pi(2a)^2/E$，G 可表示为

$$G = -\partial U_e/\partial(2a) = \sigma\pi(2a)/E \tag{5.6-27}$$

对脆性材料　$G \geqslant R$　　$R = 2\gamma s$

对韧性材料　$G \geqslant R$　　$R = 2(\gamma s + \gamma P)$

γs 和 γP 都是材料常数，令 $G_{IC} = 2\gamma s$ 或 $G_{IC} = 2(\gamma s + \gamma P)$，则有线弹性断裂力学能量判据 $G \geqslant G_{IC}$。

G_{IC} 和 K_{IC} 都表示断裂韧度，物理意义完全相同，都是描述材料抵抗裂纹扩展的能力。由于是从不同的角度分析问题，所以表达式不同，但它们之间有联系。对于具有穿透裂纹的无限大板，比较它们的表达式可以发现

$$G_I = K_I^2/E\ （平面应力）$$

$$G_I = (1-\mu^2)K_I^2/E\ （平面应变）$$

在裂纹失稳扩展的临界状态

$$G_C = K_C^2/E\ （平面应力）$$

$$G_{IC} = (1-\mu^2)K_{IC}^2/E\ （平面应变）$$

因此可以看出，K 和 G 两种分析方法，所得到的结果是一致的。

实际上，J 积分的断裂判据就是 G 判据的延伸，或者是更广义地将线弹性条件下的 G 延伸到弹塑性断裂时的 J，J 的表达式或定义类似于 G，见图 5.6-18。这里要指出的是，$J = -\frac{1}{B}\frac{dU}{da}$（$B$ 为试样的厚度），在线弹性条件下 J 是完全等

同于G的，而在弹塑性条件下J积分的定义和表达式虽然看上去和G相同，但物理概念有所不同。在线弹性条件下G的概念是一个含有裂纹尺寸为a的试样，当裂纹尺寸扩展为$a+da$时系统能量的释放率。但在弹塑性条件下，则是表示两个试样，一个尺寸为a的裂纹，而另一试样的裂纹尺寸为$a+da$，两者在加载过程中形变功的差。这就是说，J积分不能用来直接描述裂纹的扩展过程。因为J积分不允许卸载情况发生，在加载过程中一旦裂纹扩展，裂纹尖端的应力就要释放，应力释放就相当于卸载，而在弹塑性变形的情况下，应力与应变不再是单值的函数关系，卸载后存在残余塑性变形，再次加载时就和原来的路径不同。但只要试样尺寸足够大，卸载带来的影响能控制在一定范围，在工程应用上还是允许的。

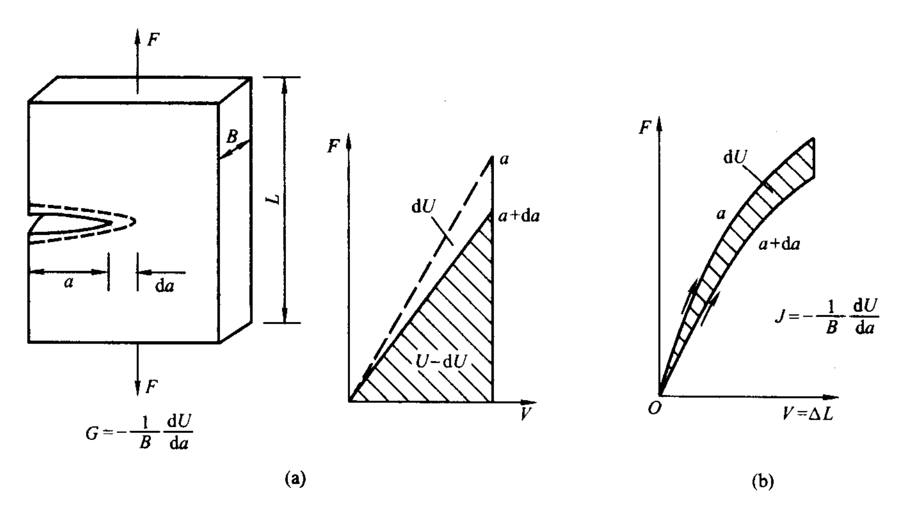


图 5.6-18　J积分定义与G的比较

J积分还有另一种线积分的定义，但不如上面所述的定义直观。理论计算证明，J积分和线弹性条件下的应力强度因子一样，可以直接度量弹塑性条件下裂纹尖端的应力应变场，而且裂纹端部的应力应变场仍旧存在奇异性，即$r\to 0$，$\sigma_{ij}\to\infty$。这都为J积分作为裂纹端部应力应变场参量的有效性提供了依据。

J积分有一个突出的优点就是可以用来测定低中强度材料的K_{IC}。要测定平面应变条件下的K_{IC}，试样的厚度B需大于$2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2$。如一压力容器钢（A533B）$K_{IC}=155$ MPa·m$^{1/2}$，$R_{eL}=500$ MPa，为满足平面应变条件，试样厚度不得小于250 mm，根据测试标准，试样将重达2 t多，长度达2 m多，常无法进行测试。现在证明，J积分不仅在线弹性条件下等同于G，就是在弹塑性条件下其断裂判据也为$J=J_{IC}=G_{IC}$，这虽然没有严格的理论证明，但如试样尺寸满足一定要求，并选择开裂点作为临界点，测得的J_{IC}还是比较稳定的且大致有以下关系

对平面应力　　$$J_{IC}=G_{IC}=\frac{1}{E}K_{IC}^2 \qquad (5.6\text{-}28)$$

对平面应变状态　　$$J_{IC}=G_{IC}=\frac{1-\mu^2}{E}K_{IC}{}^2 \qquad (5.6\text{-}29)$$

这样就可以用小尺寸试样测定J_{IC}，来换算需要大尺寸才能测得的K_{IC}。国外已经使用过几种钢通过实测J_{IC}和K_{IC}，证明两者的换算关系是存在的，如图5.6-19所示。在国内也有些实验结果，如14MnMoNbB钢920℃淬头620℃回火，测出其J_{IC}值为0.11～0.114 MPa·m。换算得$K_{IC}=154\sim156.6$ MPa·m$^{1/2}$，而实测的K_{IC}为156～166 MPa·m$^{1/2}$。这样，J_{IC}的测定为低、中强度钢的K_{IC}测定提供了很大方便。

4.2　J_{IC}的测定原理

对平面应变的断裂韧度K_{IC}，测定时要求裂纹一开始起裂，立即达到全面失稳扩展，并要求沿裂纹全长，除试样两侧表面极小地带外，全都达到平面应变状态。而J_{IC}的测定，不一定要求试样完全满足平面应变条件。试验时，只在裂纹前沿中间地段首先起裂，然后有较长的亚临界稳定扩展的过程，这样只需很小的试验厚度，即只在中心起裂的部分满足平面应变要求，而韧带尺寸范围可以大面积的屈服，甚至全面屈服。因此，作为试样的起裂点，仍然是平面应变的断裂韧度，这时的J_{IC}是材料的性质。当试样裂纹继续扩展时，进入平面应力的稳定扩展阶段，此时的J不再单独是材料的性质，还与试样尺寸有关。另外，根据定义，对J不允许有卸载发生，所以J_{IC}的临界状态必须定义为开裂点的J，或因技术上需要定义为少量开裂时的“条件的”J。

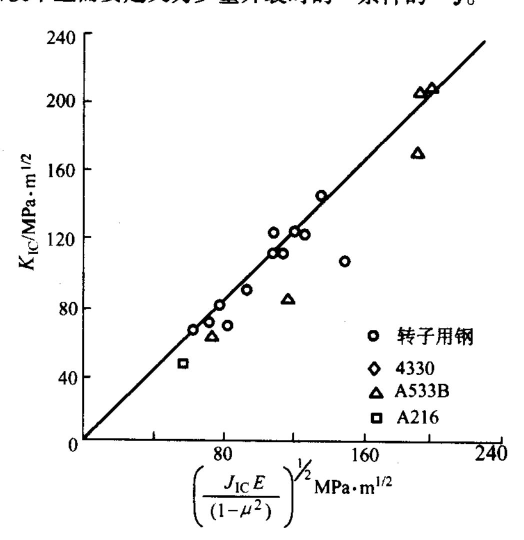


图 5.6-19　J_{IC}和K_{IC}的关系

对于J试样，我国标准GB 2038—1991，要求试样的厚度B和韧带尺寸需满足下式

$$B,\ W-a\geqslant 25\left(\frac{J_{IC}}{\sigma_y}\right) \qquad (5.6\text{-}30)$$

式中σ_y是有效屈服强度$\sigma_y=\frac{1}{2}(R_{eL}+R_m)$。$W/B=2$，这里需预先估计$J_{IC}$，如无法估计，建议中、低强度钢选用



$B=20$ mm试样，铝合金和钛合金选用 $B=15$ mm 试样。J 测试中可采用声发射或电位法等物理方法检测起裂点，现标准中也推荐采用阻力曲线法确定 J 试验起裂点。

建立 J_R 阻力曲线时，可依标准准备6-8件试样，试验时绘制载荷 F－施力点垂直位移 Δ 曲线。试样先预制疲劳裂纹，将预制好裂纹的试样在试验机上三点弯曲加载。和测定 K_{IC}一样，在 $X-Y$ 记录仪上绘出 $F-\Delta$ 曲线。每个试样在不同载荷处停机，卸除载荷，取下试样，用二次疲劳或氧化发兰方法，将在加载过程中裂纹扩展量留印，在试验机上压断试样，用工具显微镜测量 a 和 Δa 值。再按测得的 $F-\Delta$ 曲线，从停机点起作与起始直线平行的 F_SB，见图5.6-20。

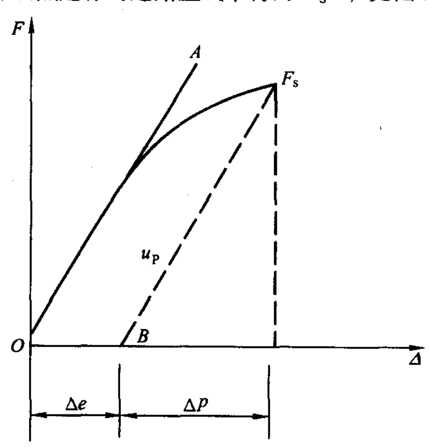


图5.6-20 $F-\Delta$ 曲线和 Δe，ΔF 的划分

将位移分量分成弹性部分 Δe 和塑性部分 Δp，则 OF_SB 部分是形变功的塑性变形部分 u_P。按下式计算 J_R。

$$J_R=J_e+J_P \tag{5.6-31}$$

$$J_e=\frac{K_I^2}{E}\ (1-\mu^2) \tag{5.6-32}$$

$$J_P=\frac{2u_P}{B\ (W-a)} \tag{5.6-33}$$

将对应于不同 Δa 的 J_R 值，绘在 $J_R-\Delta a$ 坐标中。试样在加载过程中出现钝化，形成伸张区，会使试样裂纹在起裂前，裂纹尖端就有一定数值的向前扩展，此扩展量需在 Δa 中予以扣除，J 积分标准中采用“钝化线”的办法。因为裂纹前沿由于钝化带来的裂纹延伸与所受载荷大小有关，还与屈服点的高低及形变硬化能力大小有关，故规定从原点 O 作一斜率为 $2\sigma_y$ 的斜线为钝化线，钝化曲线以左的 Δa 值，应从测量的 Δa 中扣除（见图5.6-21)，标准中还规定最大裂纹扩展量 Δa 不能大于0.5 mm，因为 J 积分是不允许卸载的，只是为了测试，才允许裂纹有微量扩展。在 $J_R-\Delta a$ 坐标中，过 $\Delta a=0.2$ mm 作钝化曲线的平行线与阻力曲线的交点为 J_Q，当 J_Q 满足 $B\geqslant25J_Q/\sigma_y$ 时，J_i 即为 J_{IC}。

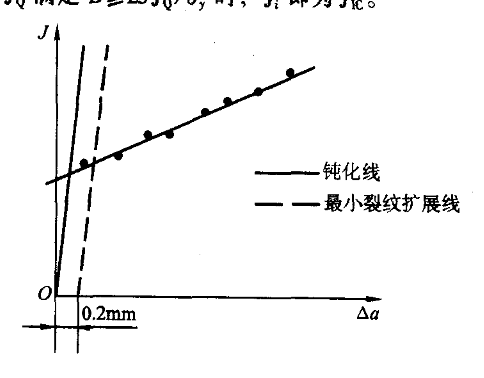


图5.6-21 J_R 阻力曲线

需要强调指出的是，用阻力曲线求出的 J_{IC}，只表示裂纹开始起裂或开始扩展时的韧度，对多数韧性好的材料，在裂纹扩展时并不是立即开始失稳扩展，而是经历了一段相当长的稳态扩展阶段，试样从开始起裂的平面应变状态转入了平面应力状态，这时用 J_{IC}不能描述随后的裂纹扩展行为，裂纹稳态扩展的阻力大小取决于起裂后阻力曲线的斜率 dJ_R/da。所以确定 J_{IC}的主要作用还是在间接求出低、中强度钢的断裂韧度，比较测定 K_{IC}的试样尺寸与 J_{IC}试样大小可知

$$\frac{K_{IC}\text{试样尺寸}}{J_{IC}\text{试样尺寸}}=\frac{2.5\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2}{25\ \frac{K_{IC}{}^2}{E\sigma_y}}\geqslant20 \tag{5.6-34}$$

另外，已知 J_R 可分为弹性分量 J_e 和塑性分量 J_P，对不同材料或不同组织状态，这两个分量的相对比例是不同的，弹性功在裂纹扩展过程中将释放出来，助长了裂纹的扩展。故大的 J_e 和大的 J_P，均有可能得到大的 J_R，但只有大的 J_P，才有可能得到大的 dJ/da。图5.6-22表示20SiMn2MoV钢淬火、不同温度回火时，其 J_R 阻力曲线中 J_e 和 J_P 的分配情况。200℃回火可得到很高的 J_i，但 J_P 很小，组成 J_i 的主要是 J_e，故阻力曲线平缓，dJ/da 不大，400℃回火时正处于回火脆性区，在裂纹扩展过程中 $J_P=0$，全部 J_R 都是 J_e，一起裂就失稳，不能构成阻力曲线。600℃回火时 J_e 和 J_P 都有很大的增长。在高强钢中，J_e 始终是构成 J_R 的主要成分，只有在低强钢如16Mn中 J_R 基本上由 J_P 组成。

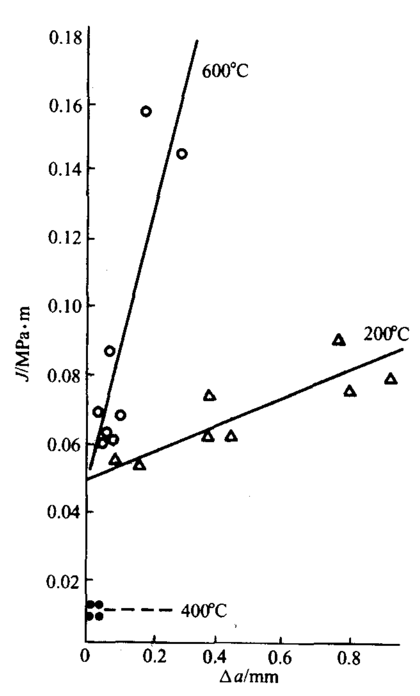


图5.6-22 20SiMn2MoV钢淬火、不同温度回火的裂纹扩展阻力曲线

4.3 J_{IC}的测定方法

（1）试样和它的 J_I 表达式

1）三点弯曲试样 标准三点弯曲试样的尺寸及加工精度见图5.6-13a。其尺寸比例要求为：$W/B=2$，$S/W=4$。图5.6-23是试验记录的 $F-\Delta$ 曲线，F_e 是加载终止点，U_p 是变形功的塑性分量。



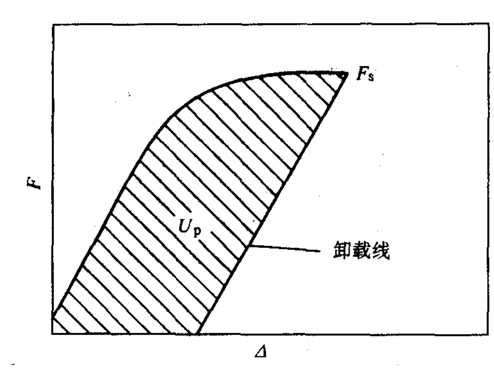


图 5.6-23 试验记录的 F-Δ 曲线

试样的 J 积分可由弹性部分的 J_e 和塑性部分的 J_p 组成

$$J = J_e + J_p \tag{5.6-35}$$

其中

$$J_e = \frac{1-\mu^2}{E}\left[\frac{F_s S}{BW^{3/2}} f\left(\frac{a_0}{W}\right)\right]^2 \tag{5.6-36}$$

$$J_p = \frac{2U_p}{B\ (W-a_0)} \tag{5.6-37}$$

式中，E，μ 分别为材料的弹性模量和泊松比。

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{3\left(\frac{a_0}{W}\right)^{1/2}}{2\left(1+2\frac{a_0}{W}\right)\left(1-\frac{a_0}{W}\right)^{3/2}}\left\{1.99-\left(\frac{a_0}{W}\right)\left(1-\frac{a_0}{W}\right)\left[2.15-3.93\left(\frac{a_0}{W}\right)+2.7\left(\frac{a_0}{W}\right)^2\right]\right\}$$

表 5.6-3 给出了 $a_0/W=0.5\sim0.75$ 时的 $f\ (a_0/W)$ 值。

表 5.6-3 三点弯曲试样的 $f\ (a_0/W)$

a/W	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.500	2.66	2.67	2.68	2.69	2.70	2.71	2.71	2.72	2.73	2.74
0.510	2.75	2.76	2.77	2.78	2.78	2.79	2.80	2.81	2.82	2.83
0.520	2.84	2.85	2.86	2.87	2.88	2.89	2.90	2.91	2.92	2.93
0.530	2.94	2.95	2.96	2.97	2.98	2.99	3.00	3.01	3.02	3.03
0.540	3.04	3.05	3.06	3.07	3.08	3.09	3.10	3.11	3.12	3.13
0.550	3.14	3.15	3.16	3.18	3.19	3.20	3.21	3.22	3.23	3.24
0.560	3.25	3.27	3.28	3.29	3.30	3.31	3.32	3.34	3.35	3.36
0.570	3.37	3.38	3.40	3.41	3.42	3.43	3.45	3.46	3.47	3.49
0.580	3.50	3.51	3.52	3.54	3.55	3.56	3.58	3.59	3.60	3.62
0.590	3.63	3.64	3.66	3.67	3.69	3.70	3.71	3.73	3.74	3.76
0.600	3.77	3.79	3.80	3.82	3.83	3.85	3.86	3.88	3.89	3.91
0.610	3.92	3.94	3.95	3.97	3.98	4.00	4.02	4.03	4.05	4.06
0.620	4.08	4.10	4.11	4.13	4.15	4.16	4.18	4.20	4.22	4.23
0.630	4.25	4.27	4.29	4.30	4.32	4.34	4.36	4.38	4.40	4.41
0.640	4.43	4.45	4.47	4.49	4.51	4.53	4.55	4.57	4.59	4.61
0.650	4.63	4.65	4.67	4.69	4.71	4.73	4.75	4.77	4.79	4.82
0.660	4.84	4.86	4.88	4.90	4.92	4.95	4.97	4.99	5.02	5.04
0.670	5.06	5.09	5.11	5.13	5.16	5.18	5.21	5.23	5.25	5.28
0.680	5.30	5.33	5.36	5.38	5.41	5.43	5.46	5.49	5.51	5.54
0.690	5.57	5.59	5.62	5.65	5.68	5.71	5.73	5.76	5.79	5.82
0.700	5.85	5.88	5.91	5.94	5.97	6.00	6.03	6.06	6.09	6.13

2）紧凑拉伸试样标准紧凑拉伸试样的尺寸比例及加工精度可见图 5.6-13b。紧凑拉伸试样的 J 可按下式计算

$$J = J_e + J_p \tag{5.6-38}$$

其中

$$J_e = \frac{1-\mu}{E}\left[\frac{F_s}{BW^{1/2}} f\left(\frac{a_0}{W}\right)\right]^2 \tag{5.6-39}$$

$$J_p = \frac{\eta U_p}{B\ (W-a_0)} \tag{5.6-40}$$

式中

$$\eta = 2+0.522\frac{W-a_0}{W} \tag{5.6-41}$$

$$f\left(\frac{a_0}{W}\right) = \frac{(2+a_0/W)}{(1-a_0/W)^{3/2}}\left[0.886+4.64a_0/W-13.32\ (a_0/W)^2+14.72\ (a_0/W)^3-5.6\ (a_0/W)^4\right]$$

表 5.6-4 给出了 $a_0/W=0.5\sim0.75$ 时的 $f\ (a_0/W)$ 值。

表 5.6-4 紧凑拉伸试样的 $f\ (a_0/W)$

a/W	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.500	9.66	9.69	9.72	9.75	9.78	9.81	9.84	9.87	9.90	9.93
0.510	9.96	10.00	10.03	10.06	10.09	10.12	10.15	10.19	10.22	10.25
0.520	10.29	10.32	10.35	10.39	10.42	10.45	10.49	10.52	10.56	10.59
0.530	10.63	10.66	10.70	10.73	10.77	10.80	10.84	10.87	10.91	10.95

续表 5.6-4

a/W	0.000	0.001	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.007	0.008	0.009
0.540	10.98	11.02	11.06	11.10	11.13	11.17	11.21	11.25	11.29	11.33
0.550	11.36	11.40	11.44	11.48	11.52	11.56	11.60	11.64	11.68	11.73
0.560	11.77	11.81	11.85	11.89	11.94	11.98	12.02	12.06	12.11	12.15
0.570	12.20	12.24	12.28	12.33	12.37	12.42	12.47	12.51	12.56	12.60
0.580	12.65	12.70	12.75	12.79	12.84	12.89	12.94	12.99	13.04	13.09
0.590	13.14	13.19	13.24	13.29	13.34	13.39	13.44	13.49	13.55	13.60
0.600	13.65	13.71	13.76	13.82	13.87	3.93	13.98	14.04	14.09	14.15
0.610	14.21	14.27	14.32	14.38	14.44	14.50	14.56	14.62	14.68	14.74
0.620	14.80	14.86	14.92	14.99	15.05	15.11	15.18	15.24	15.31	15.37
0.630	15.44	15.50	15.57	15.64	15.70	15.77	15.84	15.91	15.98	16.05
0.640	16.12	16.19	16.26	16.34	16.41	16.48	16.56	16.63	16.70	16.78
0.650	16.86	16.93	17.01	17.09	17.17	17.25	17.33	17.41	17.49	17.57
0.660	17.65	17.73	17.82	17.90	17.99	18.07	18.16	18.24	18.33	18.42
0.670	18.51	18.60	18.69	18.78	18.87	18.97	19.06	19.15	19.25	19.34
0.680	19.44	19.54	19.64	19.73	19.83	19.93	20.04	20.14	20.24	20.35
0.690	20.45	20.56	20.66	20.77	20.88	20.99	21.10	21.21	21.32	21.44
0.700	21.55	21.67	21.78	21.90	22.02	22.14	22.26	22.38	22.50	22.63
0.740	27.10	27.27	27.44	27.61	27.78	27.95	28.13	28.31	28.49	28.67
0.750	28.85	29.04	29.23	29.42	29.61	29.80	30.00	30.20	30.40	30.60

(2) 预制疲劳裂纹

在用疲劳的方法预制裂纹时，应使最大的疲劳载荷 F_{max} 不大于 F_L。对于三点弯曲试样，其 F_L 为

$$F_L = 0.5\frac{B\ (W-a_0)^2}{S}\sigma_y \tag{5.6-42}$$

对于紧凑拉伸试样，其 F_L 为

$$F_L = 0.4\frac{B\ (W-a_0)^2}{(2W+a_0)}\sigma_y \tag{5.6-43}$$

式中，σ_y 为有效屈服强度，$\sigma_y=\frac{1}{2}\ (R_{eL}+R_m)$，MPa。

最大载荷的精度应达到 ±5 %，最小载荷 F_{min} 应不大于 $0.1F_L$。预制裂纹的疲劳扩展段长度应不小于 a_0 的 5% 且不小于 1.3 mm。

(3) 试验方法

1) 多试样法

① 将试样形状和尺寸相同，初始裂纹尺寸相近的几个试样加载到预先选好的不同位移水平，加载速率应控制在达到 $0.4F_L$ 时，所用的时间在 0.1 ~ 10 min 之间。

② 第一个试样应加载到 $F-\Delta$ 曲线达到最大载荷并刚刚开始下降时卸载。根据记录的 $F-\Delta$ 曲线，估计以后各试样加载终止的位移量。

③ 将试样卸载，并用热着色（氧化发蓝）或两次疲劳法勾出裂纹前缘。对于钢和钛合金可在 300℃ 或在其他温度下热着色 10 min，对其他材料可采用二次疲劳法，最大疲劳载荷不得超过卸载点载荷的 90%。

④ 将试样压断，显示裂纹前缘。为避免压断试样时裂纹扩展区的形貌产生畸变，宜将铁素体钢试样冷却到能产生脆断的温度，或将二次疲劳裂纹做得长一些，再压断试样。断口上平坦的预裂纹前缘是裂纹稳定扩展的起点，热着色的终点或二次疲劳的起始位置为裂纹扩展的终了位置。

⑤ 沿着裂纹前缘和标记出的裂纹稳态扩展区的前缘，按图 5.6-24，在其间隔的 9 点上测量裂纹尺寸 a_{0i} 和 a_i（$i=1, 2, 3, \cdots, 9$），测量仪器的精度应不低于 0.02 m，按式（5.6-44）计算得到 $\Delta a=a-a_0$。

$$a_0=\frac{1}{8}\left[\frac{a_{01}+a_{09}}{2}+\sum_{i=2}^{8}a_{0i}\right] \tag{5.6-44}$$

$$a=\frac{1}{8}\left[\frac{a_1+a_9}{2}+\sum_{i=2}^{8}a_i\right]$$

⑥ 计算出对应 Δa 的 J 积分值（分别按前述三点弯曲或紧凑拉伸试样的 J 表达式）。根据上一根试样的 Δa 值，估计确定下一根试样加载时的位移值，重复上述步骤直至取得足够的合格数据点为止。

2) 单试样法　单试样法的原理是根据卸载再加载过程中弹性柔度的变化，或其他方法来得到 J_R 曲线。试样的加载速率应保持在达到 $0.4F_L$ 的时间在 0.1 ~ 10 min 范围内，以便能准确地估计裂纹的长度。其试验步骤如下：

① 根据初始弹性柔度估计初始裂纹长度，这时，最大载荷应控制在 $0.1 \sim 0.4F_L$ 范围内。

② 为估计初始裂纹长度 a_0，柔度测量至少要重复 3 次。a_0 的单次测量值与平均值之差不得大于 ±0.002 W。

③ 估计好初始裂纹长度后，将载荷降低，但仍要保持夹具对中。

④ 重新将试样加载，并按图 5.6-25 对试样进行 1 ~ 10 次卸载再加载试验。

⑤ 卸载再加载的最大范围应不能低于 $0.2F_L$，或不小于当时载荷的 50%，取两者的较低者。最后一次卸载时，将载荷直接降至零。

⑥ 有些材料可能因载荷松弛效应而使卸载斜率呈现与时间相关的非线性。为避免上述影响，可以在开始卸载再加载试验之前，将试样在恒位移控制下保持一段时间。

⑦ 卸载再加载的位置应使 $J-\Delta a$ 图上至少有 4 个数据点满足合格数据的要求。为此，在稳定扩展阶段，最好均匀分布 8 个或更多个数据点。

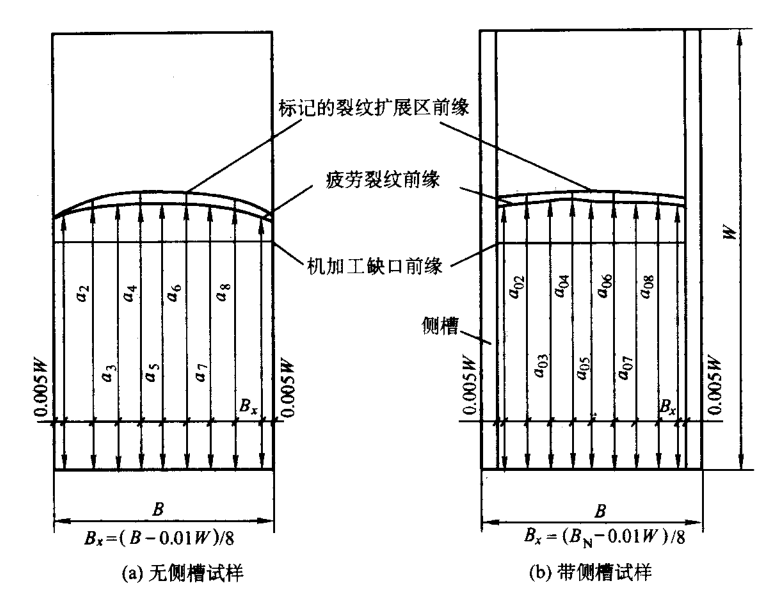


图 5.6-24 裂纹测量示意图

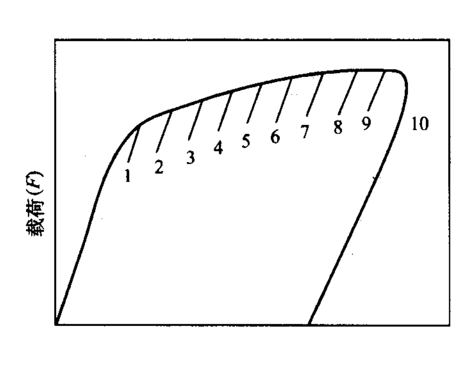


图 5.6-25 单试样法加卸载顺序示意图

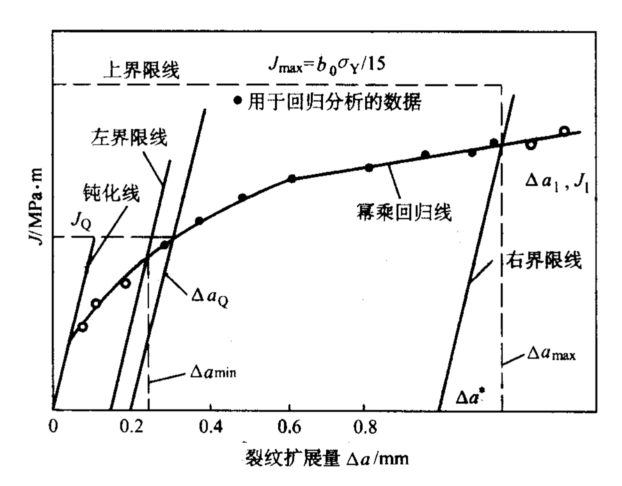


图 5.6-26 关于合格数据区的规定

⑧ 卸下试样，对试样进行热着色或二次疲劳之后将试样压断，按图 5.6-24 测量裂纹长度，并按式（5.6-44）计算 a_0 和 a，最后计算裂纹扩展量 $\Delta a = a - a_0$

(4) 试验结果的处理

试验数据处理步骤如下：

1) 按三点弯曲或紧凑拉伸的不同试样的 J 表达式，计算得到 J 积分值，并从断口测量得到裂纹扩展量 Δa。

2) 挑选合格的数据点（Δa_i，J_i），按幂指数函数 $J = C_1\Delta a^{C_2}$ 进行拟合，即取双对数得到

$$\ln J = \ln C_1 + C_2\ln\Delta a \qquad (5.6\text{-}45)$$

上式作线性回归，可求得参数 C_1 和 C_2。

3) 按 GB/T 2038—1991 的规定，所谓合格数据点必须位于规定的界限区内，而且分布间隔要满足下述规定的要求。规定的界限区由左、右界限线，上界限线和 Δa 轴组成一个封闭的区域。见图 5.6-25。

三根界限线的作法：

① 上界限线 $J_{max} = \dfrac{(W - a_0)}{15}\sigma_y$。即过 J_{max} 点作 Δa 轴的平行线。

② 左界限线 首先在 $J - \Delta a$ 图上作钝化线 $J = 2\sigma_y\Delta a$，在 Δa 轴上过 $\Delta a = 0.15$ mm 点作钝化线的平行线，即得到左界限线。

③ 右界限线 对第一根试样的试验结果（第一根试样是在载荷达到最大值后刚开始下降时卸载）计算 J_1 和测得 Δa_1，在图 5.6-26 上找到对应的点（Δa_1，J_1），过这一点作钝化线的平行线，这就是合格数据的右界限线，它与 Δa 轴的交点为 Δa^*，Δa^* 的范围应在 0.6 ~ 1.5 mm 之间。

4) J_Q 及其有效性判断 为了求得延性断裂韧度 J_{IC}，首先求得其暂定值 J_Q。其作法是，取 $\Delta a = 0.2$ mm，过此点作钝化线 $J = 2\sigma_y\cdot\Delta a$ 的平行线，得 $J = 2\sigma_y(\Delta a - 0.2)$；它与幂乘回归线 $J = C_1\Delta a^{C_2}$ 交点对应的 J 值即为 J_Q，见图 5.6-26。如果 J_Q 满足下列有效性判断，则 J_Q 等于 J_{IC}。有效性判据为：

① 试样厚度 $B > 25J_Q/\sigma_y$。

② 试样初始韧带 $(W - a_0) > 25J_Q/\sigma_y$。

③ 幂乘回归线在点（Δa_Q，J_Q）处的斜率 $dJ/d(\Delta a)$ 应小于 σ_y。

④ 在试验温度和所用的加载速率下，没有试样呈脆性解理断裂。

⑤ 裂纹前缘平直度应满足以下要求：试样断口上测得的 9 个裂纹长度 a_i（$i = 1, 2, 3, \cdots, 9$）与其均值（按式（5.6-44）和式（5.6-44）计算）之差应小于 7%；试样两侧表面的裂纹扩展直与试样中心（厚度 1/2 处）的裂纹扩展量之差均应小于 0.02 W。



⑥ 在单试样法中，根据最终卸载线用柔度法（或其他方法）求出的裂纹扩展量与断口上测量的平均值应当一致，两者之差应满足以下要求：当裂纹扩展量 < Δa_{max} 时，差值应小于 $0.15\Delta a$；当裂纹扩展量 > Δa_{max} 时，差值不得大于 $0.15\Delta a_{max}$；有效模量 E_m 与 E 之差不得大于 10%。

5）表现启裂韧度 J_i 的确定　根据定义，表观启裂韧度是 J_R 曲线与钝化线交点对应的 J 值。只要把回归所得的幂乘线 $J = C_1\Delta a^{C2}$ 与钝化线 $J = 2\sigma_y \cdot \Delta a$ 联解，即可求得 J_i。利用作图法也很容易得到 J_i 值。

5　裂纹张开位移（CTOD）的测定

5.1　裂纹张开位移（CTOD）的测定原理

在解决弹塑性断裂问题时，除了积分的方法外，还有裂纹尖端张开位移方法，即 CTOD 方法（crack tip opening displacement），它是一种建立在经验基础上的分析方法，但在工程界已得到了广泛的应用，特别是在研究压力容器及管道的断裂分析上。

实验表明，在外加载荷下，带裂纹的试样，其裂纹顶端在开裂以前随着载荷的增加而逐渐钝化，使裂纹尖端形成了一个张开位移，同时形成了所谓伸张区（SZW 为伸张区宽度，SZD 为伸张区高度或深度），如图 5.6-27 所示。裂纹尖端钝化，是裂纹尖端塑性变形逐渐增加的结果。图 5.6-27（b）、（c）表示载荷逐渐增加时，裂纹尖端前方的滑移带增加并变宽，同时在裂纹前方也萌生了一些小的空穴，在裂纹尖端的塑性变形区内受到强烈拉伸，为保持这部分体积不变，一方面裂纹张开，同时还向前有少量扩展，注意这并不是裂纹本身的起裂，只有当向前延伸部分达到和邻近的空穴相连时，才被认为是裂纹起裂了。开始起裂时的裂纹张开位移和伸张区都达到了饱和值和临界值，对应此值的裂纹张开位移 $\delta_i = \delta_c$，δ_c 是一材料常数。材料韧度越好，δ_c 就越大。可用这一关系式建立断裂判据。和应力强度因子 K_I 相似，裂纹张开位移 δ 是裂纹端部应力应变场的间接度量，当 $\delta \geqslant \delta_c$ 时裂纹便开始起裂，δ_c 本身在规定的试验条件下是一材料常数。但这一断裂判据，只表示断裂的开始，并不表示裂纹就失稳扩展。一般情况下，在大范围屈服和全面屈服时，起裂后要经过裂纹稳态扩展阶段，然后才是失稳扩展和断裂。这样，对多数结构来说，特别是对压力容器等设备来说，CTOD 判据就将得出偏于保守的估计，而不能反映含裂纹结构的实际最大承载能力。

对压力容器和管道壁的长穿透裂纹所引起的平面应力断裂（压力容器是不允许存在穿透裂纹的，在安全设计中，是将表面裂纹折算成裂纹尺寸，再运用 Dugdale 模型提出的公式计算），Dugdale 提出一简化模型，如图 5.6-28 所示。

设裂纹长度为 $2c$，塑性区 R 为一长而窄的条带（对含有穿透裂纹的大型薄板拉伸试验，可观察到此特征），塑性区虽然相对于裂纹长度来说已较大，但整个裂纹和塑性区却仍被广大弹性区所包围。如果假想一个新的裂纹，其长度包含塑性区，即 $2a = 2(c+R)$，确定一些附加条件，使这一新的虚拟裂纹和原裂纹在力学特性上完全等同，则可将一个本属弹塑性断裂的问题，转化为弹性断裂问题来研究。Dugdale 假设塑性区无加工硬化，在塑性区上作用一大小为材料的屈服应力 R_{eL}，R_{eL} 和外加应力 σ 方向相反，它力图使塑性区这段假想的裂纹闭合。塑性区的边界应该满足裂纹尖端无奇异性，因此应该有均匀拉伸应力 σ 所引起的应力强度因子 K_σ 和在塑性区一段上作用的 R_{eL} 所产生的应力强度因子 $K_{R_{eL}}$，此两者之和应为零，即 $K_I = K_\sigma + K_{R_{eL}}$，由此可定出塑性区尺寸为

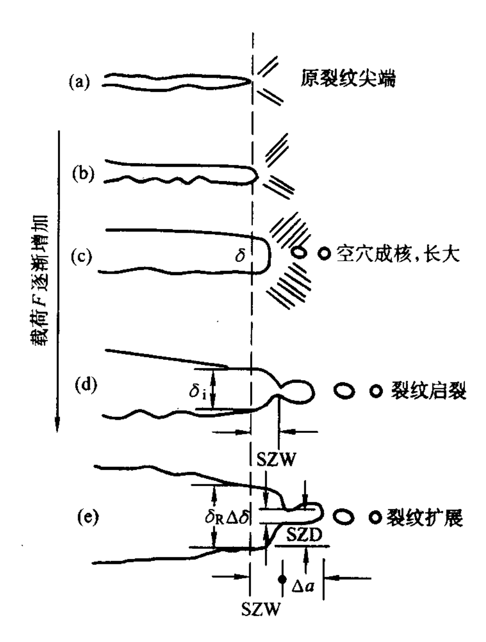


图 5.6-27　裂纹尖端在加载过程中 CTOD 和 SZW 的形成示意图

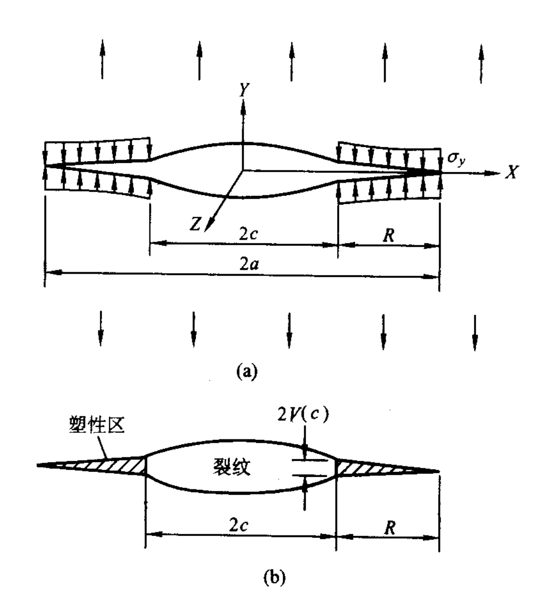


图 5.6-28　Dugdale 模型

$$R = a\left(\sec\frac{\pi\sigma}{2R_{eL}} - 1\right) \tag{5.6-46}$$

这一计算结果和用位错理论得出的结果相同，此模型称为 $D-M$ 模型。

在 $D-M$ 模型中有人计算出在 $x = \pm c$ 处的裂纹张开位移

$$\delta = 2V(c) = \frac{8cR_{eL}}{\pi E}\ln\sec\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{R_{eL}} \tag{5.6-47}$$

当材料的 σ_c 和 R_{eL} 已知时，则可根据外加载荷 σ 来确定允许的裂纹长度 c；或者根据探伤得到的裂纹长度来确定允许承载的应力 σ，从而保证构件的安全。

在 $\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{R_{eL}} < 1$ 的情况下，可将 $\ln\left(\sec\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{R_{eL}}\right)$ 展开成无穷级数

$$\delta = \frac{8R_{eL}c}{\pi E}\ln\left(\sec\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{R_{eL}}\right) \tag{5.6-48}$$

$$\delta=\frac{8R_{eL}c}{\pi E}\left[\frac{1}{2}\left(\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{R_{eL}}\right)^2+\frac{1}{12}\left(\frac{\pi}{2}\frac{\sigma}{R_{eL}}\right)^4+\cdots\right] \tag{5.6-49}$$

当$\frac{\sigma}{R_{eL}}\leqslant 0.5$时，只取式中第一项，带来的误差$<11\%$，此时得

$$\delta=\frac{\pi\sigma^2 c}{ER_{eL}}=\frac{K^2}{ER_{eL}}=\frac{G}{R_{eL}} \tag{5.6-50}$$

可见，在小范围屈服下，用δ和用K，G来作为断裂判据是等效的。

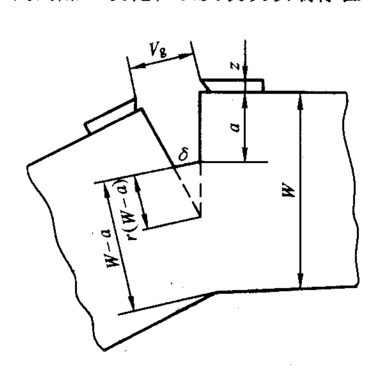
但是随着$\frac{\sigma}{R_{eL}}$比值的增高，其误差将越来越大，当$\frac{\sigma}{R_{eL}}\leqslant 0.8$时，计算结果与实验结果比较符合。而当$\frac{\sigma}{R_{eL}}\rightarrow 1$时，亦即接近全面屈服的情况，$\delta\rightarrow\infty$，$D-M$模型失效。主要原因可能是没有考虑塑性区内的加工硬化，以及裂纹顶端存在着一定的三向应力，而不是当初假定的平面应力状态。

和J积分的测试一样，国家标准规定CTOD也是用阻力曲线确定开裂点。将标准试样预制裂纹，然后三点弯曲加载，在试验过程中采用传感器测量载荷F及裂纹嘴张开位移，在$X-Y$记录仪上绘制$F-V$曲线。我们需要的是裂纹尖端的张开位移，但直接测量裂纹尖端张开位移δ很困难，现行的办法都是测出裂纹嘴的张开位移V，再依一定的换算关系计算出δ，如图5.6-29所示，夹式引伸计测得的两片刀口（安装夹式引伸计用）之间的位移V_g与裂纹尖端张开位移δ之间的关系为

$$\frac{\delta}{V_g}=\frac{r(W-a)}{r(W-a)+(a+z)} \tag{5.6-51}$$

$$\delta=\left[\frac{r(W-a)}{rW+(1+r)a+z}\right]V_g \tag{5.6-52}$$

式中a为裂纹尺寸；z为刀口厚度；$r(W-a)$为裂纹尖端与旋转中心的距离；r为旋转因子，我国标准规定r为0.44。



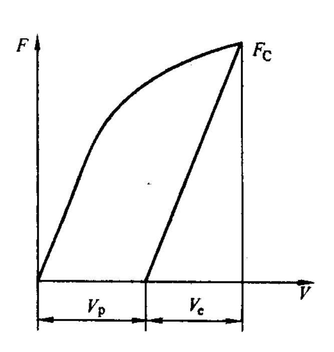


图5.6-29　$F-v$曲线及v_e、v_p的划分

实际上测得的δ包括弹性变形引起的张开位移δ_e和塑性变形引起的张开位移δ_p两部分，即$\delta=\delta_e+\delta_p$，在$F-v$曲线上可分出V_e和V_p，如图5.6-29所示。将V_p代替式(5.6-52)中的V_g求出δ_p，δ_e按下式计算

$$\delta_e=\frac{K_I^2}{2R_{eL}E}(1-\mu^2) \tag{5.6-53}$$

K_I值按$F-V$曲线上的F_c点计算。因此有

$$\delta=\delta_e+\delta_p=\frac{K_I^2}{2R_{eL}E}(1-\mu^2)+\left[\frac{r(W-a)}{rW+(1+r)a+z}\right]V_p \tag{5.6-54}$$

5.2　裂纹张开位移（CTOD）的测定方法

（1）试样的制备

1）试样的形状和尺寸　上述国家标准规定了三种标准试样，但用得最多的是下列直三点弯曲试样，见图5.6-30。其他紧凑拉伸试样C（T）和拱形三点弯曲试样ASE（B）的形式和尺寸见国家标准GB/T2358—1994。

2）预制疲劳裂纹　在预制疲劳裂纹时，应控制最大的疲劳载荷F_{max}不大于流变载荷F_L。对于SE（B）和ASE（B）试样来说，其F_L计算公式分别为式（5.6-42）和式（5.6-43）。

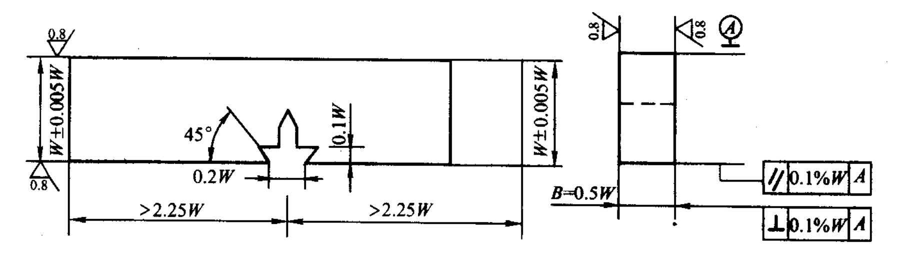


图5.6-30　直三点弯曲试样SE（B）

1. 试样上、下表面及前、后表面应互相平行并垂直；
2. 机加工缺口应垂直于试样表面，偏差在±2°以内。

在预制裂纹过程中，最小载荷F_{min}应不大于$0.1F_L$。预制疲劳裂纹的要求与前面测K_{IC}试样时的要求是一样的。

（2）试验方法（多试样法）

1）将试样形状、尺寸和初始裂纹长度相近的一组试样，加载到预先选定的不同位移水平，一般可准备7～8根试样。

2）将第一根试样加载到接近最大载荷平台起始点时停止加载。根据记录的$F-V$曲线估计以后每根试样卸载点的位移量。

3）试样卸载后，用热着色法（发蓝法）使裂纹前缘留印，也可采用二次疲劳的方法留印。加载时，需使二次疲劳的最大载荷小于卸载点的载荷，并控制最小载荷等于最大载荷的70%。



4）将试样折断，按图5.6-24，沿着疲劳裂纹前缘和标记（留印）的裂纹稳态扩展区的前缘，在其间隔的9点上测量裂纹尺寸 a_i（$i=1, 2, 3, \cdots, 9$），测量仪器的精度应不低于0.02 mm，并按公式（5.6-44）计算裂纹长度。

由此可得裂纹扩展量 $\Delta a = a - a_0$，以便确定下一根试样加载的位移值，从而得到合适的扩展量。

5）重复上述步骤，一直到获得6根或更多的满足规定要求的数据点为止。

（3）试验结果的处理

1）$F-V$ 曲线的类型和处理　在CTOD试验中，常用金属材料的 $F-V$ 曲线类型见图5.6-31，图中的（a）~（e）5种曲线形式分别处理如下。

① 对于图5.6-31中的（a）和（b）两种情况，取脆性断裂点或突进点所对应的载荷 F_c 和 V_c 来计算 δ_c。如果断裂发生在曲线的直线部分，则可按GB/T 4161—1984计算得到平面应变断裂韧度 K_{IC}。

② 对于图中（e）的情况，取最大载荷点或最大载荷平台开始点所对应的 F_m 和 V_m 计算得到 δ_m。

③ 对于图中（c）和（d）的情况，取脆性失稳断裂点或突进点所对应的 F_u 和 V_u 计算得 δ_u。

2）δ 的计算方法　在获得必要的数据（载荷 F 和对应的张开位移 V）后，可用下式计算原始裂纹尖端部位的张开位移

$$\delta = \frac{K_I\ (1-\mu^2)}{2R_{eL}E} + \frac{r_p\ (W-a_0)\ V_p}{r_p\ (W-a_0)\ + a_0 + Z} \quad (5.6\text{-}55)$$

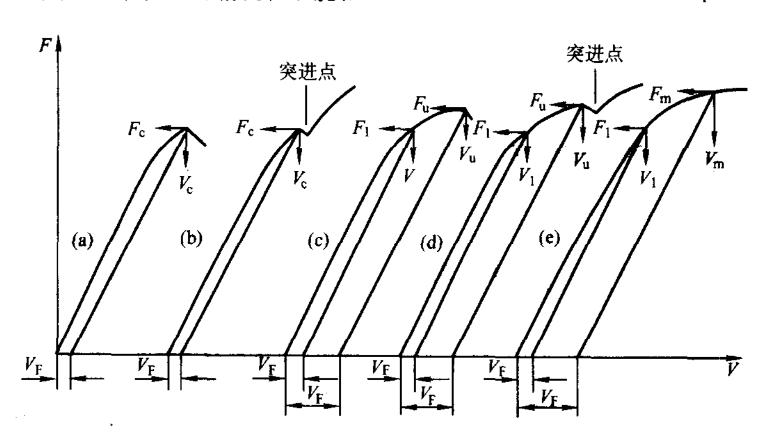


图5.6-31　CTOD试验记录的 $F-V$ 曲线形式

式中，μ 为材料的泊松比，一般钢材 $\mu=0.30$；E 为伸弹性模量，一般钢材 $E=2.06\times10^5$ MPa；r_p 为塑性转动因子，对于三点弯曲试样 $r_p=0.44$，对于紧凑拉伸试样 $r_p=0.46\sim0.47$；V_p 为塑性张开位移，mm；Z 为夹式引伸计垫块厚度，mm。

3）条件启裂CTOD值 δ_i 的确定

① 取每一根试样停机点所对应的载荷 F 和位移的塑性分量 V_p，按式（5.6-55）计算相应的 δ 值，测量该试样的裂纹扩展量 Δa，准备绘入 $\delta_R-\Delta a$ 直角坐标图中。

② 分别在 $\Delta a=0.15$ mm和 $\Delta a=1.5$ mm处各画一条垂直线，绘上所有落在这两条垂线之间的试验数据点。

③ 在 $\Delta a=0.15$ mm和 $\Delta a=1.5$ mm之间至少应有6个数据点。其中在0.15 mm和0.5 mm之间与1.0 mm和1.5 mm之间至少各有一个数据点，见图5.6-32。

④ 在 $\Delta a=0.2$ mm处画第三条垂直线。

⑤ 用有效的数据点（即符合上述第3点要求的点）拟合一条阻力曲线的回归线。根据GB/T 2358—1994，CTOD阻力曲线数据拟合可采用下式

$$\delta_R = C_1\ (C_2+\Delta a)^{C_3} \quad (5.6\text{-}56)$$

式中，C_1，C_2 和 C_3 是由试验数据确定的常数。当 $C_3=0$ 时即为线性拟合，当 $C_2=0$ 时即为幂指数拟合。

⑥ 阻力曲线的回归线与 $\Delta a=0.2$ mm垂直线交点所对应的CTOD值即为 δ_i。只要把 $\Delta a=0.2$ mm代入式（5.6-56）中，即可得到 $\delta_i=C_1\ (C_2+0.2)^{C_3}$。

⑦ 当试样的失稳断裂点或最大载荷点没有落在图5.6-32中 $\Delta a=1.0$ mm线（甚至 $\Delta a=0.5$ mm线）之右时，可用0.15 mm与0.5 mm之间的数据点来确定 δ_i，但有效数据点不应少于3个。取其中的最小值作为 δ_i。

4）表观启裂CTOD值 $\delta_{0.05}$ 的确定

① 在 $\Delta a=0.05$ mm处画垂线。

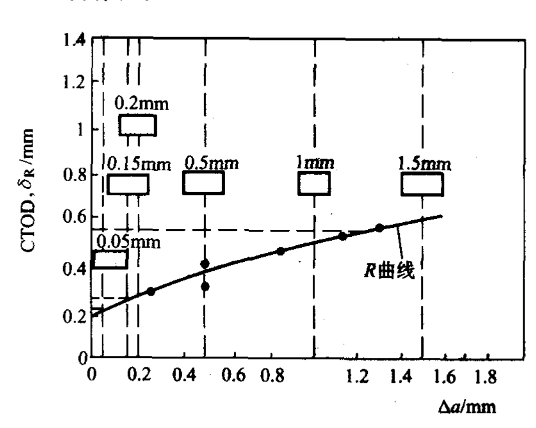


图5.6-32　$\delta_R-\Delta a$ 阻力曲线

② 拟合的阻力曲线的回归线与0.05 mm的垂线交点的纵坐标值即为 $\delta_{0.05}$。

③ 在式（5.6-56）中代入 $\Delta a=0.05$ mm，即得 $\delta_{0.05}=C_1\ (C_2+0.05)^{C_3}$。

6　动态断裂韧度 K_{Id}

6.1　试验原理

6.1.1　动态扩展时的能量平衡关系

在考虑裂纹的静态扩展时，能量的平衡式是

$$G_I = R \quad (5.6\text{-}57)$$

式中，G_I 为裂纹扩展的能量释放率，N·m·m^{-2}；或称裂纹扩展力，N·m^{-1}。在无限大平板受均匀应力 σ 的情况下，$G_I=\frac{\pi\sigma^2 a}{E'}$。$R$ 为裂纹扩展的阻力，在不考虑塑性的情况下，$R=4\gamma a$，其中 γ 为材料的表面张力，N·m^{-2}。

随着裂纹的扩展，$G_{\rm I}$ 大于 R，则过剩的能量（$G_{\rm I}-R$）转化为动能，使裂纹加速扩展，这部分动能在外载（应力）恒定的情况下，由弹性系统的应变能释放率来提供；而在外载（或位移）均不固定的情况下，这部分动能由外加载荷作功来提供。假定裂纹扩展阻力 R 为一常数，则图 5.6-33 中阴影部分的三角形 ABC 面积，即为（$G-R$），即动能 T。

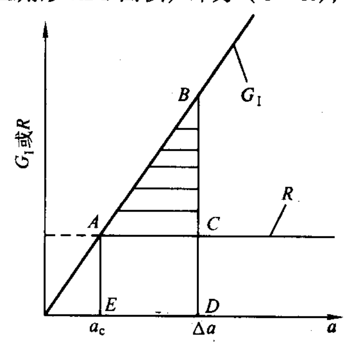


图 5.6-33　动能 T（阴影部分面积）的示意图

$$T=\int_{a_c}^{a}(G_{\rm I}-R)\,{\rm d}a \tag{5.6-58}$$

一般情况下考虑外力作功时，则以 $\frac{{\rm d}W}{{\rm d}a}-\frac{{\rm d}U}{{\rm d}a}$ 代替上式中 $G_{\rm I}$，则得到

$$R=\frac{{\rm d}W}{{\rm d}a}-\frac{{\rm d}U}{{\rm d}a}-\frac{{\rm d}T}{{\rm d}a} \tag{5.6-59}$$

式中，$\frac{{\rm d}T}{{\rm d}a}$ 为试样应变能释放率，N·m·m^{-2}；$\frac{{\rm d}W}{{\rm d}a}$ 为外力所做的功，N·m·m^{-2}。

上式是裂纹在动态扩展时的能量平衡关系式。此时 $G_{\rm I}=R$，可定义一个动态断裂韧度的能量指标 $G_{\rm Id}$

$$G_{\rm Id}=\frac{{\rm d}W}{{\rm d}a}-\frac{{\rm d}U}{{\rm d}a}-\frac{{\rm d}T}{{\rm d}a} \tag{5.6-60}$$

与静态相仿，由 $G_{\rm Id}$ 可得到 $K_{\rm Id}$

$$K_{\rm Id}=\left(\frac{G_{\rm Id}}{E'}\right)^{1/2} \tag{5.6-61}$$

式中 $E'=E$ 为平面应力状态下的弹性模量；$E'=\frac{E}{1-\mu^2}$ 为平面应变状态下的弹性模量。

6.1.2　动态扩展时的惯性力

材料在冲击载荷下，其受到突然的加速而产生惯性力，这就使得裂纹尖端附近的应力场不同于静载下的应力场。从裂纹尖端附近材料单元体的运动微分方程可见，静态和动态是有差别的，见图 5.6-34。

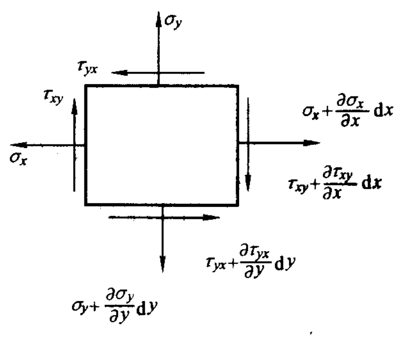


图 5.6-34　单元体的应力状态

静态裂纹体的平衡微分方程（平面问题）

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\sigma_x}{\partial x}+\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial y}=0\\ \frac{\partial\sigma_y}{\partial y}+\frac{\partial\tau_{yx}}{\partial x}=0\end{aligned}\right\} \tag{5.6-62}$$

动态裂纹体的平衡微分方程（平面问题）

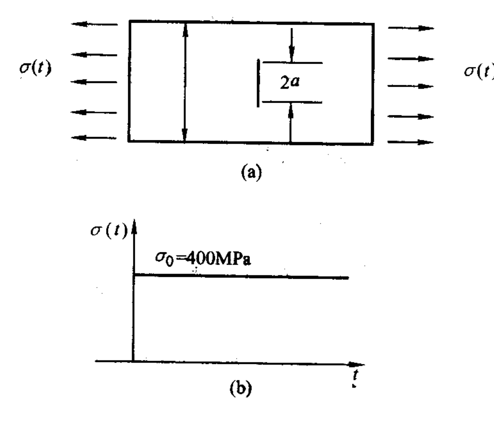
$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\sigma_x}{\partial x}+\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial y}=-\rho\frac{\partial^2 u}{\partial t^2}\\ \frac{\partial\sigma_y}{\partial y}+\frac{\partial\tau_{yx}}{\partial x}=-\rho\frac{\partial^2 v}{\partial t^2}\end{aligned}\right\} \tag{5.6-63}$$

式中，ρ 为材料的密度，g·cm^{-3}；u，v 为沿 x 和 y 方向的位移。

上式右端即为惯性力。比较式（5.6-62）和式（5.6-63）就可以看出两者解得的裂纹尖端附近的应力场是不同的，在试样尺寸及裂纹长度一致的情况下，由于裂纹尖端的应力不同而得出应力强度因子的不同。图 5.6-35 示出了静态和动态应力强度因子的差别。图中试样为一有限宽中心裂纹板，宽度 $W=20$ mm，裂纹 $2a=4.8$ mm，承受阶跃函数的冲击载荷 $\sigma(t)$，应力水平 $\sigma_0=400$ MPa。按静态方程解得静态应力强度因子

$$K_{\rm I}^{\rm stat}=\sqrt{\frac{W}{\pi a}\tan\left(\frac{\pi a}{W}\right)}\,\sigma_0\sqrt{\pi a} \tag{5.6-64}$$

而动态应力强度因子中 $K_{\rm I}^{\rm dyn}$ 与时间 t 的关系则见图 5.6-35c。图中的符号 L、R、P 和 S 分别表示纵波、Rayleigh 波、从最近界面反射回来的压力波以及剪切波在到达裂纹尖端的时间下对应的应力强度因子值。该图还表明 $K_{\rm I}^{\rm dyn}$ 是时间 t 的函数，其最大值产生在 $t\approx6.5$ μs 时，其值为静态 $K_{\rm I}^{\rm stat}$ 的 2.7 倍。



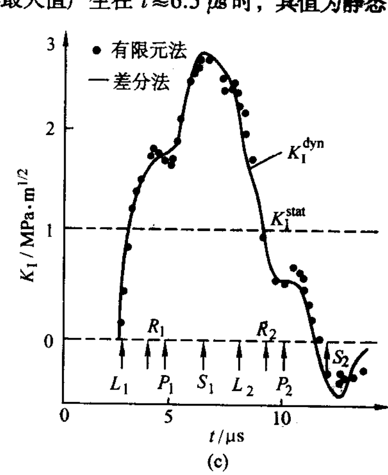


图 5.6-35　有限宽中心裂纹板的动态应力强度因子



除了试样产生惯性力（这是计算动态应力强度因子时必须考虑的）之外，经过测定冲击试验机的砧座和锤头在冲击过程中也会产生惯性力，见图5.6-36。由图可知，砧座与锤头的惯性力相位差为π，试样与砧座的惯性力是一致的。对于砧座和锤头的惯性力，必须加以消除，有效的方法之一是利用数值滤波的方法（编制软件）来删除其影响。

除了惯性力之外，冲击载荷下材料的变形和断裂还取决于波的传播与反射，以及波的相互作用。在既考虑惯性力又必须考虑波动过程的情形下，问题就变得更复杂了，就目前测试动态断裂韧度 K_{Id} 而言，均可不必考虑波动过程的影响。

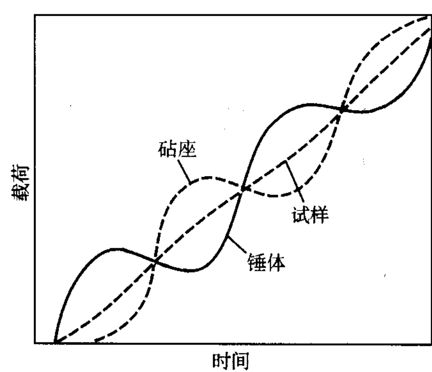


图5.6-36　试样、砧座和锤头的冲击响应

6.1.3　动态应力强度因子的柔度标定法

与静态应力强度因子 K_I 的柔度标定法类似。动态应力强度因子也可以用柔度标定的方法来确定。得到了动态应力强度因子的表达式之后，只要在测试中确定开裂点（开裂的时间或位移），即可算出 K_{Id}。在断裂韧度测试中是行之有效的方法。

以标准冲击试样（10 mm×10 mm×55 mm），进行冲击三点弯曲为例。取一组试样（10根），用钼丝切割成不同长度的切口，在冲击机上作冲击弯曲试验，同时记录下冲击示波曲线，即载荷－位移曲线。在弹性范围内，试样的柔度为 $C(a)$

$$C(a)=\frac{\Delta}{F} \tag{5.6-65}$$

式中，F 为随时间变化的载荷，N或kN；Δ 为施力点的位移，mm。

从断裂力学可知，裂纹扩展的能量率 G_I 与柔度 C 的关系式为

$$G_I=\frac{1}{2}\frac{F^2}{B}\frac{\partial C(a)}{\partial a} \tag{5.6-66}$$

由此，可得 K_I 为

$$K_I=\sqrt{E'G_I} \tag{5.6-67}$$

式中，$E'=E$（平面应力状态）；$E'=\frac{E}{1-\mu^2}$（平面应变状态），其中 μ 为泊松比。

引入无量纲的柔度 $BE'C$ 和无量纲裂纹长度 a/W 的关系

$$\frac{K_I BW^{1/2}}{F_{max}}=\sqrt{\frac{1}{2}\frac{\partial(BE'C)}{\partial(a/W)}} \tag{5.6-68}$$

上式也可写成

$$K_I=\frac{F_{max}}{BW^{1/2}}f(a/w) \tag{5.6-69}$$

一组不同 a/W 的试样的冲示波曲线，见图5.6-37，从曲线的直线段部分计算柔度，并绘制 $BE'C-a/W$ 曲线，见图5.6-38。

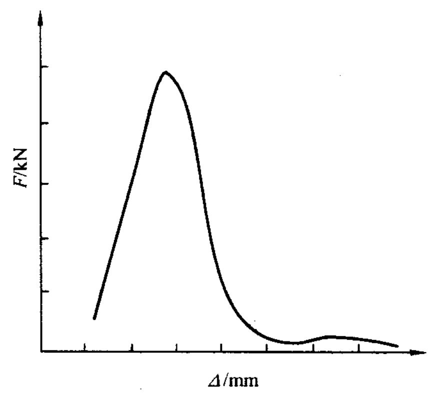


图5.6-37　示波冲击曲线示意图

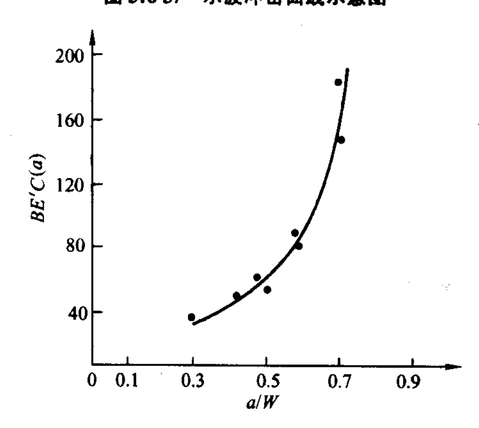


图5.6-38　$BE'C-a/W$ 标定曲线

对图5.6-38的曲线求出斜率代入式（5.6-69）计算 $f(a/w)$ 值，只要在试验中确定了开裂点所对应的载荷 F_{max}，即可从式（5.6-69）计算得到 K_{Id}。

6.2　试验方法

6.2.1　测试方法的分类

动态断裂韧度 K_{Id} 的测试方法可分为两大类：间接法和直接法，见图5.6-39。间接法分两种，即记录载荷－时间曲线法和载荷－位移曲线法，在确定开裂点后，即可按式计算 K_{Id}。

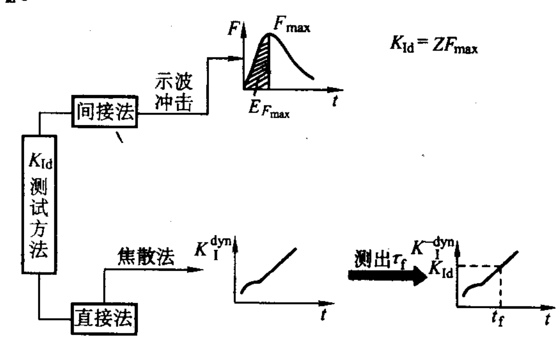


图5.6-39　间接法和直接法的测试示意图

直接法分为焦散法和有限元法两种。焦散法又称焦散斑法，它是利用平行光束打在裂纹试样上，通过透射或反射形成黑斑，此黑斑的直径与裂纹尖端的 K_I 有定量的关系式，从测定黑斑的直径便可估计 K_I。它是静态 K_I 和动态 K_I 很有效的测量方法。有限元法则是利用计算机进行的数值计算法。通过计算可得到 K_I 与时间 t 或位移 Δ 之间的关系。只要确定出开裂点（时间 t_f 或位移 Δf），便可从 K_I-t 曲线上



确定 K_{Id}。

6.2.2 加载设备

在断裂韧度测试中，由于加载速率的不同而产生了动态和静态的区别，这里的加载速率通常都用应力强度因子速率 $\dot{K}$ 来描述，$\dot{K}$ 与载荷速率的关系为

$$\dot{K}=\frac{\dot{F}}{BW^{1/2}}f\ (a/W) \qquad (5.6\text{-}70)$$

式中，$\dot{F}=\frac{\mathrm{d}F}{\mathrm{d}t}$是载荷速率，$\mathrm{kN\cdot s^{-1}}$。

根据 $\dot{K}$ 的下述范围，可划分动、静态加载。

静态：$\dot{K}=(0.55\sim2.75)\ \mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}$

准静态：$10^{-3}\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}\leqslant\dot{K}\leqslant10^{3}\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}$

动态：$10^{3}\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}<\dot{K}\leqslant10^{5}\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}$

高速加载：$10^{6}\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}\leqslant\dot{K}\leqslant10^{9}\mathrm{MPa\cdot m^{1/2}\cdot s^{-1}}$。

进行动态断裂韧度试验的设备主要有下述5种。

1）电液伺服万能试验机　这种机构的主要优点是，液压传动机构组成一个刚性系统，该系统在中等速度下，可以做到直接的闭环回路控制，由载荷、应变或十字头位移传感器得到反馈控制信号，应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 在 $10^{-1}\sim10\ \mathrm{s^{-1}}$ 范围，而且其机械和液压系统提供了足够的刚度，以避免共振。这类试验机只能达到准静态加载范围。

2）高速材料试验机　这种试验机是通过高压氮气瞬间充入动作筒，使冲头速率达到 $1\sim10\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$，应变速率 $\dot{\varepsilon}$ 达到 $10\sim10^{3}\mathrm{s^{-1}}$，而地基无振动。这种试验机的缺点是惯性效应大，给记录曲线的分析造成困难。

3）摆锤冲击机　锤头的冲击速度一般在 $4\sim6\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$ 之间，应变速率 $\dot{\varepsilon}\leqslant10^{3}\mathrm{s^{-1}}$。这种试验机的优点是操作方便，而且可以记录冲击过程的载荷－时间（$F-t$）曲线和载荷－位移（$F-\Delta$）曲线，以便分析断裂过程和计算动态断裂韧度。目前应用较广的是冲击能量300 J的冲击试验机。国内最大能量的冲击机可达2 800 J，速率为 $6.3\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$，可以进行 $B\times W\times S=15\ \mathrm{mm}\times30\ \mathrm{mm}\times120\ \mathrm{mm}$，$25\ \mathrm{mm}\times80\ \mathrm{mm}\times200\ \mathrm{mm}$，$40\ \mathrm{mm}\times80\ \mathrm{mm}\times320\ \mathrm{mm}$ 等标准三点弯曲试样的试验。

4）落锤试验机　落锤试验机的冲击速度取决于锤头落下的高度，其速度可达 $5\sim15\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$，应变率 $\dot{\varepsilon}=10^{2}\sim10^{3}\mathrm{s^{-1}}$。它适宜于进行较大尺寸试样的试验。国内最大的落锤试验机能量可达12 500 J，速度可达 $10\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$。

5）霍普金森压杆试验　霍普金森压杆设备是利用压缩应力波对紧凑拉伸试样进行动态加载。其载荷是通过与锁钉接触的楔子施加到试样上的，应变速 $\dot{\varepsilon}$ 可达 $10^{2}\sim10^{4}\mathrm{s^{-1}}$。其优点是加载速率高，但由此也导致严重的共振和惯性效应，使结果的分析增加了困难。

6.2.3 起裂点的确定

在测定动态断裂韧度的试验中，起裂点的确定是一个关键。起裂点的确定方法主要有电测法和磁测法两种。

1）电测法在试样裂纹尖端附近贴上应变片。如果发现采集到的动态应变信号出现快速下降，随着裂纹失稳扩展的开始，记录下这时所对应的时间即为起裂时刻 t_{f}。图5.6-40和图5.6-41分别给出A533B钢和6061铝合金的动态应变 ε 随时间 t 的变化曲线，从中很容易确定上述两种材料的起裂时间分别为232 μs和140 μs。

2）磁测法　如图5.6-42将试样置于磁场之中。外加电流的方向有两种，见图5.6-43。一种是整个试样通电，磁场相当于在试样内部作用的一个体积力；另一种方式是在试样的表面粘贴导电膜，这相当于在试样的边界上作用一个面力。通过测定裂纹嘴附近两个场点之间的电位势 $\Phi(a)$ 的变化来确定起裂时间，见图5.6-44。

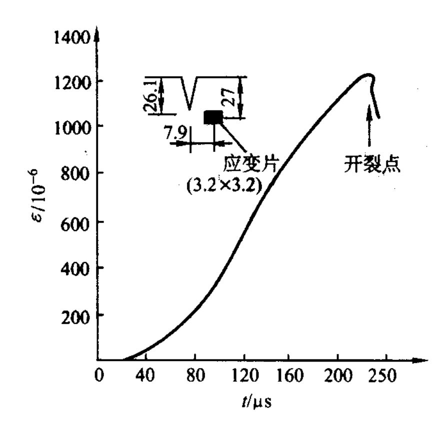


图5.6-40　A533B钢的动态应变变化曲线

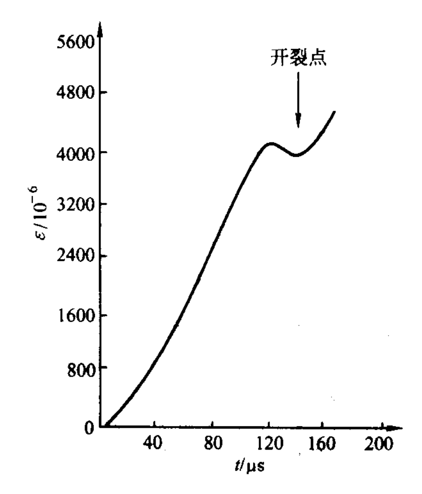


图5.6-41　6061铝材的动态应变变化曲线

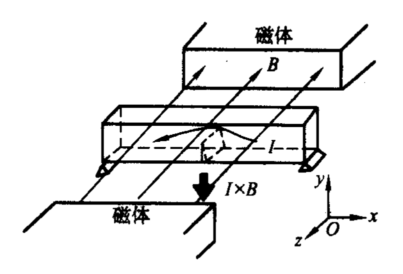
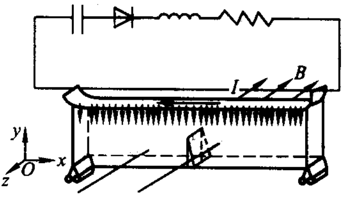
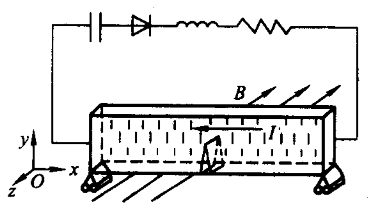


图5.6-42　电磁场中的三点弯曲试样



(a) 试样承受体积力形式的电磁力



(b) 试样承受面力形式的电磁力

图5.6-43　电磁场的施加方式



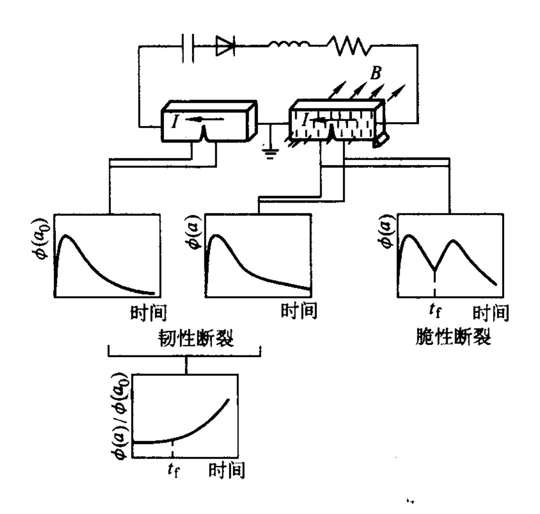


图 5.6-44　磁测法确定起裂时间

对于脆性起裂而言，很容易从 Φ（a）的变化来确定起裂时间 t_f。对于韧性起裂而言，仅从 Φ（a）曲线上确定起裂点还较困难。因此需要“哑试样”（dummy specimen，即不受外载和磁场作用的试样）裂纹嘴附近两个场点之间的电位势 Φ（a_0），将 Φ（a）和 Φ（a_0）作比较后，根据 Φ（a_0）/Φ（a）$-t$ 曲线的变化来确定起裂点 t_f。

7　陶瓷材料的断裂韧度

陶瓷材料和金属材料的屈服强度并不存在很大差异。但是反映材料裂纹扩展抗力的断裂韧度值 K_{1C}差别甚大。

表 5.6-5 比较了几种材料屈服强度与断裂韧度值。由表可以看出，陶瓷材料的屈服强度虽比高强度与超高强度钢低，但一般仍高于或相当于中、低强度钢。其断裂韧度与金属材料相比，低 1～2 个数量级。因此，线弹性断裂力学非常适用于陶瓷材料。

表 5.6-5　几种材料的室温屈服强度和断裂韧度

材料	屈服强度/MPa	断裂韧度 K_{IC}/MPa·m$^{1/2}$
碳素钢	235	>200
马氏体时效钢	1 670	93
Si_3N_4	500～800	5～6
Si C	500～700	4～6
Al_2O_3	300～500	3.5～5
$ZrO_2-Y_2O_3$	800～1 500	8～15

对于金属材料，在测定材料断裂韧度值时，要求金属材料的试样满足平面应变条件，即要求试样具有足够厚度（B）。即

$$B \geqslant 2.5\left(\frac{K_{1C}}{R_{eL}}\right)^2 \tag{5.6-71}$$

由于陶瓷材料的屈服强度与金属相当，而断裂韧度 K_{1C}值比金属材料小 1～2 个数量级。因此，对陶瓷材料而言，与金属材料相比，对试样的厚度（B）的要求放宽了。也就是说，为了测定陶瓷材料的断裂韧度值 K_{IC}，即使很小、很薄的试样（例如厚度仅 2 mm）也会满足平面应变条件。这是陶瓷材料测定断裂韧度时十分有利的一面。

但是也存在十分困难的一面，如前所述，测定断裂韧度值时，试样上必须予制裂纹，而在陶瓷试样上予制裂纹是十分困难的。金属材料一般借助于高频疲劳来予制裂纹，常用中、低强度钢的断裂韧度 K_{IC}值与疲劳裂纹扩展门槛值 ΔK_{th}之差较大，裂纹稳定扩展的应力强度因子幅 ΔK 或应力幅 $\Delta\sigma$ 的范围将十分宽。试验者凭放大镜或低倍显微镜即可控制疲劳裂纹的予制过程。但对陶瓷材料，由于 K_{IC}与 ΔK_{th}的差距很小，因此，陶瓷材料在予制裂纹过程中，成功率很低。

由于陶瓷材料断裂韧度试样中预制裂纹的困难，造成到目前为止，出现了众多陶瓷材料断裂韧度（K_{IC}）的测试方法：例如单边切口梁法（single edge notehed beam，简称 SENB 法）；双悬臂梁法（double cantilever beam，简称 DCB 法）；双扭法（double torsion，简称 DT 法）；短棒法（short bar 和 short rod，简称 SR 法），该法开了 V 形内切口，故又称 CN 法（chevron notch）；还有压痕法 IM（Indentation Method）等。但各种方法各有利弊，尚未形成一种公认的测试标准。

目前应用最多的是单边切口梁法（SENB 法）和压痕法（IM 法）见图 5.6-45。下面分别介绍这两种方法。

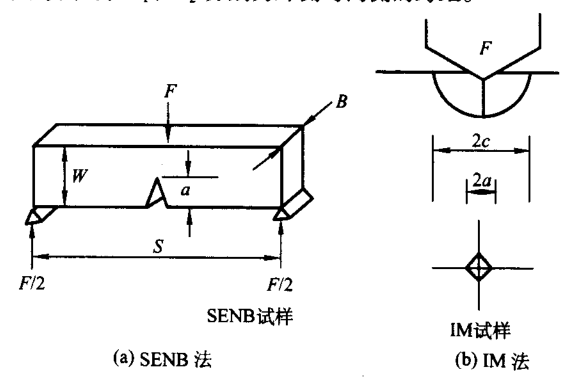
1）单边切口梁法　该方法与金属材料中三点弯曲试样测 K_{1C}方法相似，所不同的在于该法以单边切口代替了预制裂纹，也可以采用四点弯曲加载方式。

用三点弯曲或四点弯曲加载时，K_I 分别由下式计算

$$K_I = Y\frac{3FS}{2BW^2}a^{1/2}\text{（三点弯曲）} \tag{5.6-72}$$

$$K_I = Y\frac{3F\ (S_1 - S_2)}{2BW^2}a^{1/2}\text{（四点弯曲）} \tag{5.6-73}$$

四点弯曲时，S_1，S_2 分别为外侧与内侧的跨距。



(a) SENB 法　(b) IM 法

图 5.6-45　陶瓷断裂韧度测试方法的试样形状与加载方法

$$Y = A_0 + A_1 + \frac{a}{w} + A_2\left(\frac{a}{w}\right)^2 + A_3\left(\frac{a}{w}\right)^3 + A_4\left(\frac{a}{w}\right)^4 \tag{5.6-74}$$

上式中的系数 A 列于表 5.6-6 中。

表 5.6-6　式（5.6-74）中的 A 值

项目	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4
四点弯曲	+1.99	-2.47	+12.97	-23.17	+24.8
三点弯曲 $S/W=8$	+1.96	-2.75	+13.66	-23.98	+25.22
三点弯曲 $S/W=4$	+1.93	-3.07	+14.53	-25.11	+25.80

单边切口梁法具有许多优点：①试样加工比较简单，试样采用矩形长试样［2 mm×4 mm×（36～40）mm］，中间用金刚石薄片锯开一很窄的切口（切口宽≤0.2 mm）；②该方法适用于高温或不同介质和气氛中试验；③测定值比较稳定，如果切口宽度能控制在 0.2 mm 以下，可得到可比性较好又比较接近真实值的 K_{IC}值。

但也存在以下问题：该法以切口代替了预制裂纹，因此断裂韧度值受切口宽度的影响，K_{IC}值随切口宽度的增大而增大。一般而言，用单边切口梁法测定的断裂韧度值（K_{IC}）偏高。为了准确测定 K_{IC}值，可采用单边裂纹梁法，通过适当的方法，陶瓷预制裂纹也是可以成功的。

2）压痕法　此法是利用维氏硬度测定时压痕四角引发



裂纹，由裂纹长度、E 及维氏硬度值 H 求得 K_{IC} 的方法。

由图图 5.6-4b 可知，压痕侧截面有两种裂纹形状。一种是半月形裂纹（half panny shaped creck），一种是巴氏裂纹(Palnqvist crack)。对于不同形式的裂纹，计算公式不同。到目前为止，文献报导的用于 IM 法计算 K_{IC} 值的公式很多，这里只给出由 Niihara 提出的计算公式

对半月型裂纹

$$K_{IC}=2.109H^{0.6}E^{0.4}a^{2}c^{-1.5}\quad(c/a\geqslant2.5)\qquad(5.6\text{-}75)$$

对巴氏裂纹

$$K_{IC}=0.5727H^{0.6}E^{0.4}al^{-0.5}\quad(0.25\leqslant l/a\leqslant2.5)\qquad(5.6\text{-}76)$$

压痕法最大的优点是无需特别制备专门试样，可利用很小的试样进行测试，即在测试维氏硬度的同时便可获得 K_{IC} 值，可谓简易可行，一举两得。缺点是由于压痕周围应力应变场十分复杂，目前尚未获得断裂力学的精确解，只有近似解。随材料性质不同会产生较大误差。特别是材料中存在相变增韧效应时误差更大。另外四角裂纹长度由于压痕周围残余应力的作用会发生变化，产生压痕后若放置不同时间，裂纹长度会发生变化，影响测定值的精度。

为了减小用压痕法测定相变增韧陶瓷断裂韧度值的误差，在上述公式（5.6-75，5.6-76）基础上，可提出以下修正，即对半月型裂纹

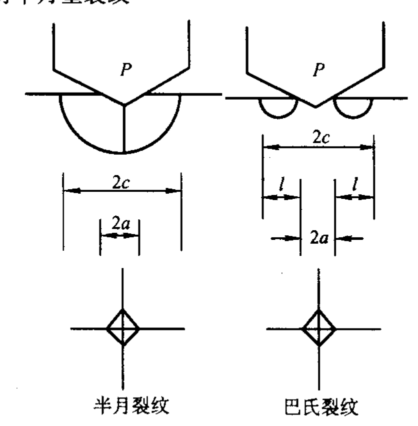


图 5.6-46　压痕法中的两种裂纹形式

$$K_{IC}=(1+0.0083V_{f}E_{c})\,2.109H^{0.6}E_{c}^{0.4}a^{2}c^{-1.5}\qquad(5.6\text{-}77)$$

对巴氏裂纹

$$K_{IC}=(1+0.0083V_{f}E_{c})\,0.5727H^{0.6}E_{c}^{0.4}al^{-0.5}\qquad(5.6\text{-}78)$$

这两个公式给出的 K_{IC} 值比较接近于单边切口法测得的数值。

8　影响断裂韧度的因素

如能提高断裂韧度，就能提高材料的抗脆断能力。因此必须了解断裂韧度是受那些因素控制的。影响断裂韧度的高低，有外部因素如板材或构件截面的尺寸，服役条件下的温度和应变速率等，而内部因素则有材料的强度，材料的合金成分和内部组织。

8.1　外部因素

材料的断裂韧度随着板材或构件截面尺寸的增加而逐渐减小，最后趋于一稳定的最低值，即平面应变断裂韧度 K_{IC}。这是一个从平面应力向平面应变的转化过程，可参看图 5.6-47。

至于断裂韧度随温度的变化关系和冲击韧度的变化相类似。随着温度的降低，断裂韧度可以有一急剧降低的温度范围，低于此温度范围，断裂韧度趋于一数值很低的下平台，温度再降低也不大改变了。图 5.6-48 表示用作汽轮发电机

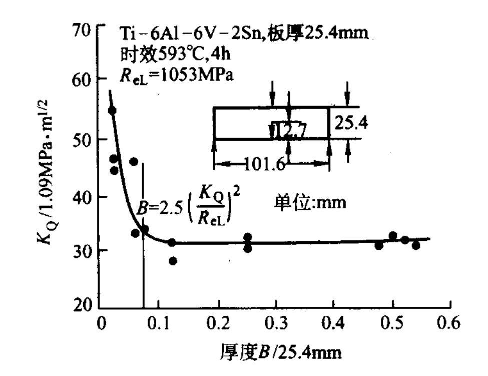


图 5.6-47　试样厚度对断裂韧度的影响

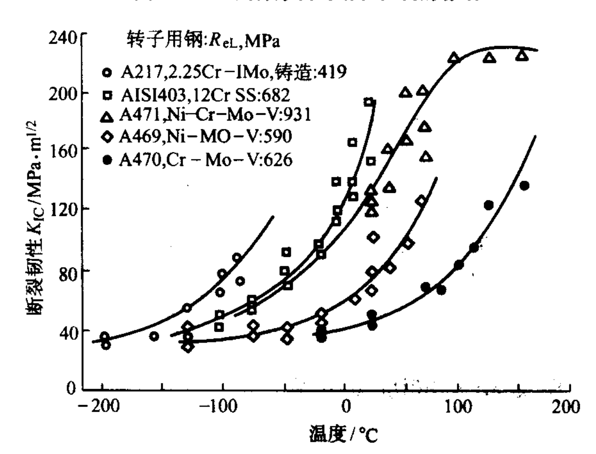


图 5.6-48　断裂韧度 K_{IC} 和温度的关系

转子的五种钢，其断裂韧度随温度的变化情况，其中还可看出有一种钢 A471，Ni-Cr-Mo-V 钢，在温度上升时，断裂韧度出现了上平台。这里顺便指出，出现上平台也并非该种钢所仅有（参看图 5.6-49）。

应变速率的影响和温度的影响相似。增加应变速率和降低温度的影响是一致的，试验结果见图 5.6-49。这里要注意，低中强度钢对应变速率敏感，而高强度钢不敏感。

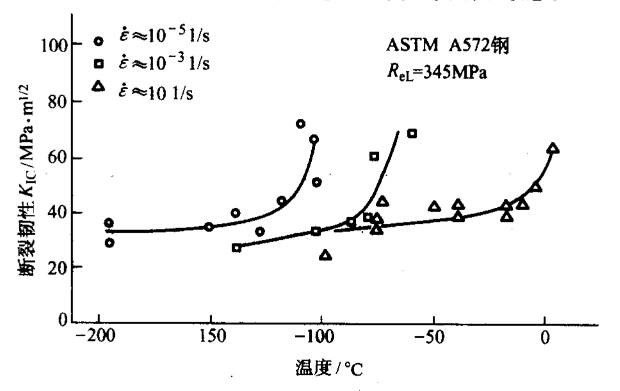


图 5.6-49　应变速率对断裂韧度的影响

有人曾将 K_{IC} 随温度的变化和夏氏冲击值的变化，进行比较，见图 5.6-50。可见这两个性能的变化关系是十分相似的，只不过夏氏试样的冷脆转化移向更高温度，这也是因为冲击载荷使应变速率增高的原故。而这种相似性使得夏氏冲击值在判断材料脆化方面，至少是定性方面仍保持一定的价值。

8.2　内部因素

作为材料内部成分与组织因素的综合，材料强度是一宏观表现。从力学上而不是冶金学的角度，人们更是首先从材

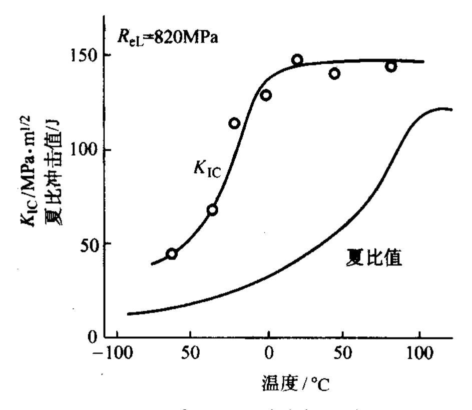


图 5.6-50　2.25Cr-1Mo 钢 K_{IC} 和冲击韧度随温度变化的比较

料的强度变化来探讨断裂韧度的高低。人们只要知道材料强度是多少，就可大致推断材料的断裂韧度是多少。图 5.6-51 表示了 AISI 4340（40CrNiMo）钢的断裂韧度和经淬火、回火热处理成不同屈服强度后的相互关系。注意到断裂韧度是随材料强度的降低而不断升高的。这一试验结果是有代表性的，大多数低合金钢均有此变化规律。即使像马氏体时效钢（18Ni）也是如此，只不过同样强度下断裂韧度值较高些而已。

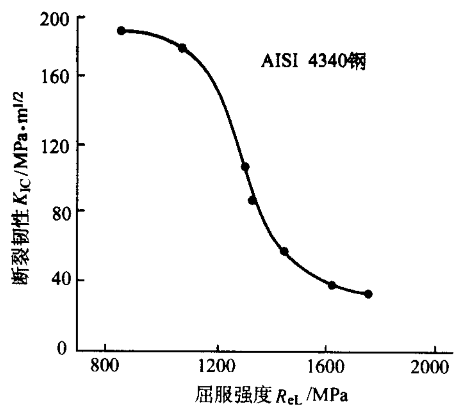


图 5.6-51　K_{IC} 和屈服强度 R_{eL} 的关系

细化晶粒是提高低、中强度钢低温断裂韧度的有效措施之一。Hahn 和 Rosenfield 提出了一个材料断裂韧度、屈服强度和晶粒尺寸间关系的经验计算公式（对铁素体—珠光体钢，指的是铁素体晶粒；对经过淬火回火组织，则指的是原始奥氏体晶粒尺寸。）

$$Q = 1 + \alpha \ \{K_{IC}/R_{eL}\ (T,\ \varepsilon_p)\} \tag{5.6-79}$$

式中，Q 为塑性约束系数为，2.5～3.0。当低碳钢发生应变硬化时，可以假定 α 值约为 20 m$^{-1/2}$。R_{eL}（T，ε_p）为在一定温度和应变速率下的屈服强度。又 Knott 和 Rosenfield 曾独立求得低碳钢的屈服应力和断裂应力、晶粒尺寸间的关系为

$$R_{eL}\ (-120℃) = 210\ \text{MPa} + (0.73\text{MPa}\cdot m^{-1/2})\ d^{-1/2} \tag{5.6-80}$$

$$\sigma_f^* = 343\ \text{MPa} + (3.3\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2})\ d^{-1/2} \tag{5.6-81}$$

Orowan 指出，QR_{eL}（T，$\dot{\varepsilon}_p$）$=\sigma_f^*$，这样即可得出 K_{IC} 和晶粒尺寸的关系为

$$K_{IC}\ (-120℃) = 6.6\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2} + 0.13\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2}\ (d^{-1/2}) \tag{5.6-82}$$

即 $K_{IC} \propto d^{-1/2}$。

在个别情况下。曾发现对高强度钢 AISI4340、4130 进行 1 200℃的超高温淬火，断裂韧度至少较正常淬火时的值高出 50%以上，但其冲击韧度却大为降低，这不能简单地归结为晶粒大小的影响，也不能改变晶粒大小对断裂韧度影响的一般规律。

夹杂物与第二相的尺寸及间距对断裂韧度的影响也很显著，图 5.6-52 表示硫含量对 AISI 4345 钢断裂韧度的影响。所以对高强度钢因其本身断裂韧度偏低，要特别注意钢的纯净度。例如制造飞机起落架的超高强度钢 300M 要经过真空感应重熔或电渣重熔等方法来保证足够的断裂韧度。至于第二相的影响，第二相的尺寸越小，质点间距越大，断裂韧度就越高。Cox 和 Low 曾对比了 18Ni 的马氏体时效钢与 AISI 4340，发现在同强度下马氏体时效钢较钢 4340（40Cr Ni Mo）的韧度高得多。究其原因，在电镜下，4340 钢先在大夹杂物 MnS 处萌生空穴，然后与较小尺寸的渗碳体产生的小空穴相连，这样的微孔聚合构成了扩展裂纹。而 18Ni 在时效过程中析出的金属间化合物要比渗碳体尺寸小一个数量级，这样小的颗粒是不易在基体的界面上萌生空穴的。第二相质点间距越大，空穴的长大与聚合越困难，在电镜下观察到的韧窝越大且越深，这表示消耗的变形功越大。Priest 对 0.45C-Ni-Cr-Mo-V 得出了一个半经验公式

$$K_{IC} = 23\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{-1/2} + 7\ (\sigma^* - R_{eL})\ (\lambda)^{1/2} \tag{5.6-83}$$

式中，σ^* 为一常数等于 2 000 MPa，λ 即为第二相间距。

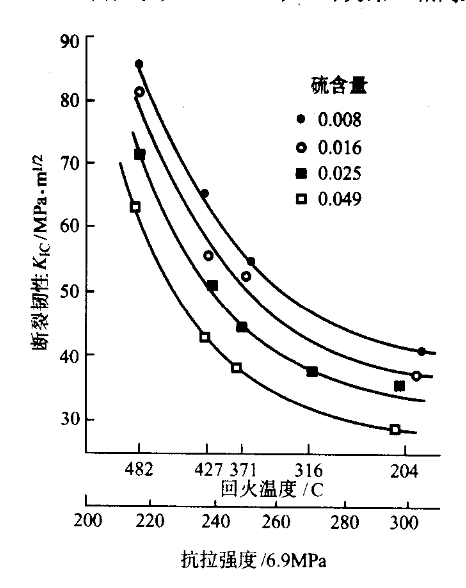


图 5.6-52　硫含量对钢断裂韧度的影响

8.3　K_{IC} 与其他力学性能的关系

K_{IC} 的测试与常规的力学性能测试相比，要复杂些，因此人们总是希望从已知的常规力学性能数据，能预测出 K_{IC} 来。为了解 K_{IC} 的本质，K_{IC} 是否为材料独立的力学性能指标，必须寻找 K_{IC} 和其它基本力学性能间的关系。

对产生滑移的穿晶解理断裂，一般认为 K_{IC} 是与在一定特征距离 l_0^* 内达到了解理断裂应力 σ_f^* 有关，而特征距离决定于材料的组织参数。Ritchie 等人提出

$$K_{IC} \propto \left[\frac{(\sigma_f^*)^{(1+n)/2}}{R_{eL}^{(1-n)/2}}\right]\ (l_0^*)^{1/2} \tag{5.6-84}$$

式中，n 为应变硬化指数，R_{eL} 为材料的屈服强度，对组织为铁素体－珠光体的低碳钢，l_0^* 约为 2～3 个晶粒直径大小，在 l_0^* 范围内 $R_{eL} > \sigma_f^*$，产生了解理裂纹。注意到式中 K_{IC} 是随应变硬化指数的增加而增加的。Hahn 和 Rosenfield 也注意到 K_{IC} 和应变硬化指数 n 有直接的关系

$$K_{IC} \approx n\ (2ER_{eL}\varepsilon_f/3)^{1/2} \tag{5.6-85}$$

式中，ε_f 为单向拉伸时的真实断裂应变。考虑到断裂韧度



试样必须满足平面应变要求，断裂时平面应变的断裂塑性约为单向拉伸（平面应力）时断裂应变值的 1/3。

对于韧性断裂，一般认为，在一临界距离 l_0^* 的范围内其应变达到了某一临界应变值 ε_f。就发生断裂，其关系式可表达为

$$K_{IC} \propto (ER_{eL}\varepsilon_f^* l_0^*)^{1/2} \qquad (5.6\text{-}86)$$

式中，ε_f^* 为临界断裂应变，而 l_0^* 为第二相质点产生微孔，其间的平均距离。

值得注意的是，无论是解理断裂还是由微孔产生的聚合所引起的断裂，其 K_{IC} 和其它性能的关系式，式（5.6-85）和式（5.6-86）有相似的表达式，且 ε_f^* 都随应变硬化指数的增加而增加。另外，从表面上看来，这两种断裂的表达式中 $K_{IC} \propto (R_{eL})^{1/2}$，但实际上我们知道，$R_{eL}$ 增加，K_{IC} 是减小的，这是因为这些表达式中的力学参量并不是完全独立的，当 R_{eL} 增加时，ε_f^* 会减小得更多、更快。

至于和冲击韧度的关系，现已查明，夏比冲击试样断裂时的应力状态是平面应变状态。夏比试样的最大横向收缩应力接近于最大塑性约束产生的结果。温度对 A_k 的影响和对 K_{IC} 的影响相似。Barsom 用 6 种钢的试验得出，将预制疲劳裂纹的夏比冲击试样作静弯及冲击试验，与静态 K_{IC} 及动态 K_{Id}（动态断裂韧度值）所测定的数值比较，发现这两组试样由加载速率的变化，所引起的脆性转化温度的改变是一致的。至于 K_{IC} 和 A_k 值，在相当于冲击韧度曲线的上平台部分，Barsom 用了 11 种钢，其屈服强度在 770 到 1 722 MPa，断裂韧度在 95.7 ~ 270 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$，$A_k$ 值在 21.7 ~ 120.6 J，其 K_{IC} 和 A_k 值的关系为

$$\left(\frac{K_{IC}}{R_{eL}}\right)^2 = \frac{5}{R_{eL}}(A_k - R_{eL}/20) \qquad (5.6\text{-}87)$$

这 11 种钢的实验结果，表示于图 5.6-53 中。注意该实验是在近室温下做的，A_k 值都已接近上平台，假如在脆性转化温度附近，寻找这两者的关系就十分散乱了。这时加载的速率影响较大，而冲击韧度的上平台对加载速率不大敏感。

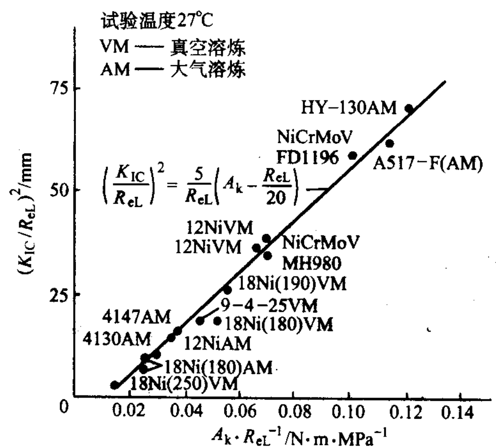


图 5.6-53　K_{IC} 与 A_k 值的关系曲线

编写：杨晓华（福州大学）



第7章 材料的疲劳性能

1 疲劳的基本概念

1.1 疲劳的定义

金属在循环载荷作用下，即使所受的应力低于屈服强度，也会发生断裂，这种现象称为疲劳。疲劳破坏是机械零部件早期失效的主要形式。据统计，约有80%以上零部件失效是由疲劳引起的，其中大多数是突然断裂。尤其是高强度材料的疲劳断裂，一般不发生明显的塑性变形，难以检测和预防，因而机件的疲劳断裂会造成很大的经济以至生命的损失。

为防止机械和结构的疲劳失效，已经进行了约160年的研究。疲劳研究的主要目的是精确地估算机械结构的零部件的疲劳寿命，简称定寿，保证在服役期内零部件不会发生疲劳失效；采用经济而有效的技术和管理措施以延长疲劳寿命，简称延寿，从而提高产品质量。疲劳研究在上述两方面都取得了丰硕的成果。然而，疲劳失效仍是机件的主要失效形式。因此，对材料和构件的疲劳研究仍为国内外学者和工程界所关注。

疲劳强度设计是建立在实验基础上的一门科学。只有模拟真实的载荷及环境，对被研制的设备或零部件进行实物试验，才能正确地评价它们真实的疲劳特性，验证疲劳设计的预期效果。但是，由于整机试验成本太高，而零部件的疲劳试验虽不如整机试验接近实际，却比用标准试样更接近工况，所以，关键零部件的疲劳试验是疲劳设计中的一个重要环节。在零部件的疲劳试验中，要消耗大量的零部件试样，对于不同的设计方案，又要制作不同结构的试样，很不方便。所以，一般多用结构简单、造价低廉的标准试样进行疲劳试验，以提供疲劳性能数据和疲劳设计数据。因此，疲劳试验在疲劳研究和疲劳设计中占有举足轻重的地位。

1.2 疲劳试验的分类

疲劳试验有各种分类方法。根据试验应力的大小，破断时应力（应变）循环周次的高低，可分为高周疲劳试验和低周疲劳试验。一般来说，失效循环周次大于5×10^4的称为高周疲劳试验；失效循环周次小于5×10^4的称为低周疲劳试验，也称应变疲劳试验。

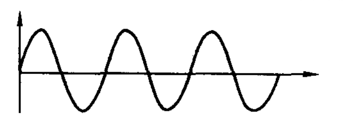
按试验环境可以分为：室温疲劳试验、低温疲劳试验、高温疲劳试验、热疲劳试验、腐蚀疲劳试验、接触疲劳试验、微动磨损疲劳试验等。

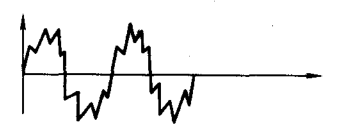
按试样的加载方式可以分为：拉－压疲劳试验、弯曲疲劳试验、扭转疲劳试验、复合应力疲劳试验。弯曲疲劳试验按弯矩的施加方向与试样是否旋转，又可分为旋转弯曲疲劳试验、圆弯曲疲劳试验和平面弯曲疲劳试验；按试样支承情况与加载点的不同，又可分为三点弯曲、四点弯曲与悬臂弯曲疲劳试验。

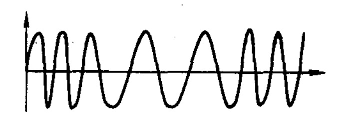
按应力循环的类型可以分为：等幅疲劳试验、双频疲劳试验、变频疲劳试验、程序疲劳试验、随机疲劳试验（图5.7-1）。等幅疲劳试验的应力水平（包括应力幅和平均应力），在试验过程中一直保持不变（图5.7-1a），材料的基本疲劳性能数据都是用等幅疲劳试验作出的。双频疲劳试验的载荷为低频的大应力幅加上高频的小应力幅（图5.7-1b）。变频疲劳试验时应力幅保持不变，而加载频率不断变化（图5.7-1c）。程序疲劳试验是按图5.7-1d所示的阶梯式程序块载荷进行疲劳试验，在一个程序块中，应力水平分为若干个等级，依次在等级应力水平下循环 n_i 次，一个程序块循环完以后，再周而复始地施加同样的程序块载荷，一直到试样失效或试验中止。程序疲劳试验时，平均应力可以保持不变，也可以随应力幅一起变化；应力顺序可以是固定不变的，也可以是随机顺序。随机疲劳试验时，应力水平和应力方向都是随机变化的（图5.7-1e）。当试验时的加载顺序与实测的载荷顺序完全相同时称为使用复现试验；当试验时重新生成新的随机载荷时称为伪随机疲劳试验。

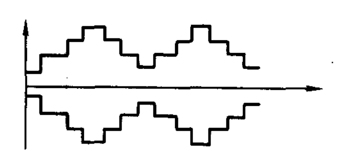
按应力比可以分为：对称疲劳试验（$R=-1$）和非对称疲劳试验（$R\neq\pm1$）。非对称疲劳试验又可分为单向加载疲劳试验（$R\geqslant0$）和双向加载疲劳试验（$R<0$）。单向加载疲劳试验又可分为脉动疲劳试验（$R=0$ 或 $R=\infty$）和波动疲劳试验（$0<R<\infty$）。

按试验目的可以分为：性能测试疲劳试验、影响系数疲劳试验、对比疲劳试验、筛选疲劳试验、验证疲劳试验等。性能测试疲劳试验的目的，是测定材料或零部件的疲劳极限、$S-N$曲线等性能参量或特性曲线。影响系数疲劳试验是为了测定某一种影响因素的影响，如疲劳缺口系数、表面加工系数等，为疲劳设计提供疲劳设计数据。对比疲劳试验的目的，是对比两种设计方案或工艺方法在疲劳性能上是否存在显著差异，它又可分为成组对比试验和成对对比试验两种。筛选疲劳试验的目的，是为了从几个方案中挑选出一两个最好的方案，它实际上是成组对比疲劳试验的推广。验证性疲劳试验常用于结构疲劳试验，其目的是验证疲劳设计计算与寿命估算结果的正确性，确定零部件在服役载荷下能否具有预定的疲劳强度和寿命。


(a) 等幅载荷


(b) 双频载荷


(c) 变频载荷


(d) 程序载荷


(e) 随机载荷

图5.7-1 应力循环的类型

此外，按试样有无预制疲劳裂纹，又可分为常规疲劳试验和疲劳裂纹扩展试验。常规疲劳试验使用无预制裂纹的常规疲劳试样，以测定材料或零部件的常规疲劳性能参量。疲劳裂纹扩展试验使用带预制裂纹的疲劳试样，用以测定疲劳裂纹扩展速率 da/dN 和门槛值 ΔK_{th} 等断裂力学参量。

1.3 疲劳破坏的特征

疲劳断裂与静载荷下的断裂不同，无论是静载荷下显示脆性或韧性的材料，在疲劳断裂时都不产生明显的塑性变形。断裂是突然发生的。由于疲劳断裂有裂纹的萌生、扩展直至最终断裂3个阶段，因此，疲劳破坏的宏观断口可分为疲劳源区、疲劳裂纹扩展区和瞬时断裂区3部分。由于疲劳源区的特征与形成疲劳裂纹的主要原因有关，所以当疲劳裂纹起源于原始的宏观缺陷时，准确地判断原始宏观缺陷的性质，将为分析断裂事故的原因提供重要依据。

试样承受的载荷类型、应力水平、应力集中程度及环境介质等均会影响疲劳断口的宏观形貌，包括疲劳源产生的位置和数量、疲劳前沿线的推进方式、疲劳裂纹扩展区与瞬时断裂区所占断口的相对比例及其相对位置和对称情况等。不同条件下的疲劳断口宏观特征见表5.7-1。

表 5.7-1 疲劳断口宏观特征

应力状态	高名义应力		低名义应力	
	光滑	缺口	光滑	缺口
拉－压				
单向弯曲				
反复弯曲				
旋转弯曲				
扭转				

应力集中往往促进裂纹的萌生和发展。因此，在缺口试样的宏观断口上，疲劳源数目可能增多，缺口使裂纹在两侧翼的扩展速度加快，使前沿线变成波浪形或凹形。

应力状态也会改变疲劳源的数目、位置和前沿线的形状。在拉压和单向弯曲应力下，疲劳源和前沿线常常在一侧发展，而在反复弯曲应力下，疲劳源和前沿线则在两侧发展。旋转弯曲时，疲劳源和前沿线的相对位置发生了改变，沿着与旋转方向相反的方向疲劳前沿线推进速度快，而疲劳源则偏向于旋转方向一边。在扭转载荷下，由于最大切应力和最大拉应力的作用不同。断口可能呈45°状、锯齿状和台阶状，断口上疲劳源和前沿线的情况与上述又有所不同。

2 对称应力下的疲劳

2.1 循环加载的特征参数

所谓循环应力是指应力随时间呈周期性的变化，变化波形通常是正弦波，如图5.7-2所示。应力的循环特征可用下列参数表示：①应力幅 σ_a 或应力范围 $\Delta\sigma$，$\sigma_a = \Delta\sigma/2 = (\sigma_{max} - \sigma_{min})/2$，$\sigma_{max}$ 和 σ_{min} 分别为循环最大应力和循环最小应力；②平均应力 σ_m 和应力比 R，$\sigma_m = (\sigma_{max} + \sigma_{min})/2$，$R = \sigma_{min}/\sigma_{max}$。

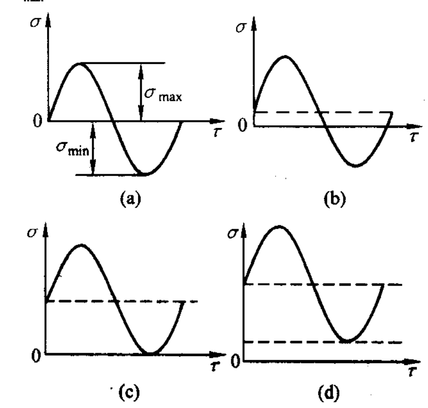


图 5.7-2 各种循环加载方式的应力—时间图

通常按照应力幅和平均应力的相对大小，将循环应力分为下列几种典型情况：

1) 交变对称循环，$\sigma_m = 0$，$R = -1$，如图5.7-2 (a) 所示。大多数轴类零件，通常受到交变对称循环应力的作用，这种应力可能是拉压应力、弯曲应力、扭转应力、或者是它们的复合。

2) 交变不对称循环，$0 < \sigma_m < \sigma_a$，$-1 < R < 0$，如图5.7-2 (b) 所示。结构中某些支撑件受到这种循环应力，大拉小压的作用。

3) 脉动循环，$\sigma_m = \sigma_a$，$R = 0$，如图5.7-2 (c) 所示。齿轮的齿根和某些压力容器受到这种脉动循环应力的作用。

4) 波动循环，$\sigma_m > \sigma_a$，$0 < R < 1$，如图5.7-2 (d) 所示。飞机机翼下翼面、钢梁的下翼缘以及预紧螺栓等，均承受这种循环应力的作用。

此外，还有脉动压缩循环、大压小拉循环等等。滚珠轴承受到脉动压缩循环应力，内燃机连杆受到大压小拉循环应力的作用。

2.2 疲劳寿命曲线的测定

古老而简单的疲劳试验是旋转弯曲疲劳试验。试验时采用光滑试件，试验装置如图5.7-3所示。试验时试件旋转一周，其表面受到交变对称循环应力作用一次。从加载开始到试件断裂所经历的应力循环数，定义为该试件的疲劳寿命 N_f。每个试件的实验结果对应于 (σ_a, N_f) 平面上的一个点。在不同的应力幅下试验一组试件，可以得到一组数据，描绘出图5.7-4中的曲线。这就是疲劳寿命曲线。因为第一条这样的曲线是由德国工程师 Wöhler 测定的，故又称为 Wöhler 曲线；习惯上也称作 $S-N$ 曲线。

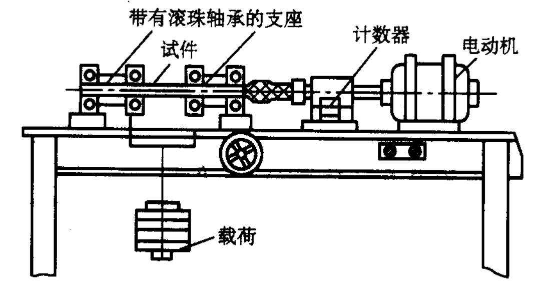


图 5.7-3 旋转弯曲疲劳试验机简图



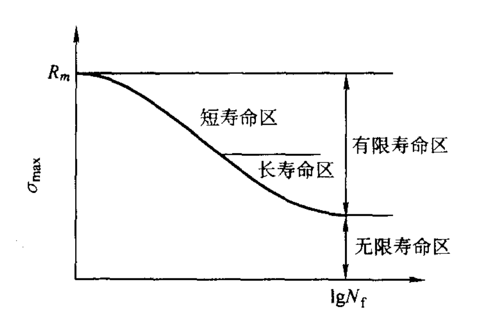


图 5.7-4　典型的疲劳寿命曲线

疲劳寿命曲线可以分为三个区。

1）低循环疲劳（low cycle fatigue）区，在很高的应力下，在很少的循环次数后，试件即发生断裂，并有较明显的塑性变形。一般认为，低循环疲劳发生在循环应力超出弹性极限，一般来说，其疲劳寿命 $N_f < 5 \times 10^4$。因此，低循环疲劳又可称为低周疲劳。

2）高循环疲劳（high cycle fatigue）区，在高循环疲劳区，循环应力低于弹性极限，疲劳寿命长，$N_f > 5 \times 10^4$，且随循环应力降低而大大地延长。试件在最终断裂前，基本上无可测的塑性变形，因而在宏观上表现为脆性断裂。在此区内，试件的疲劳寿命长，故可将高循环疲劳称为高周疲劳。

不论在低循环疲劳区或高循环疲劳区，试件的疲劳寿命总是有限的，故可将上述两个区合称为有限寿命区（见图 5.7-4）。

3）无限寿命区或安全区，试件在低于某一临界应力的情况下，可以经受无数次应力循环而不断裂，疲劳寿命趋于无限，即 $\sigma_a \leq \sigma_{ac}$，$N_f \to \infty$。故可将此应力称为材料的理论疲劳极限或耐久限。在绝大多数情况下，$S-N$ 曲线存在一条水平渐近线，其高度即为疲劳极限（见图 5.7-4）。

金属材料的疲劳寿命曲线的测定通常采用金属旋转弯曲疲劳试验方法（GB/T4337—1984）。

上面已从理论上定义了疲劳极限，即试件可经受无限的应力循环而不发生断裂，所能承受的上限循环应力幅值。直接用实验测定理论疲劳极限是不可能的。因此，在工程实践中，将疲劳极限定义为：在指定的疲劳寿命下，试件所能承受的上限应力幅值。对于结构钢，指定循环基数通常取 $N_0 = 10^7$。在应力比 $R = -1$ 时测定的疲劳极限记为 σ_{-1}。测定疲劳极限最简单的方法是所谓的单点试验法。

单点试验法是在旋转弯曲疲劳试验机上进行的。这种方法的特点是设备简单、成本低，而且经过 100 多年的实验积累，已与材料的静强度、拉压疲劳极限和扭转疲劳极限等建立了一定的经验关系，积累了大量的数据，因而目前得到了广泛采用。

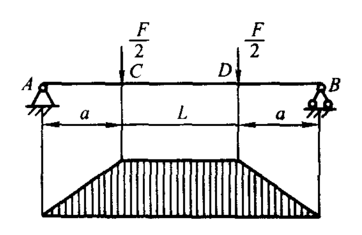
（1）试验条件

1）旋转弯曲疲劳试样的受力状态　试样在旋转状态下受一弯曲应力，因为试样表面上任意点在旋转 1 周时，应力变化顺序由最大压应力 - 最大拉应力 - 最大压应力，如图 5.7-5 所示。

图 5.7-5 中的 AC 为试样支承点至力作用点的距离，用 a 表示；CD 是试样工作长度，用 L 表示。试样 CD 长度内受等弯矩的作用。作用在试样上的力为 F。由材料力学可得试样横截面上最大弯曲应力。

$$\sigma_{max} = \frac{M_{max}}{W} \tag{5.7-1}$$

式中，M_{max} 为试样危险截面的弯曲力矩（N·m），对于如图 5.7-5 的四点加载，$M_{max} = \frac{1}{2}Fa$；W 为试样截面系数（mm^3），



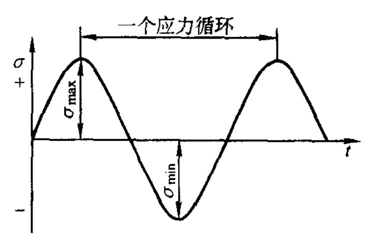


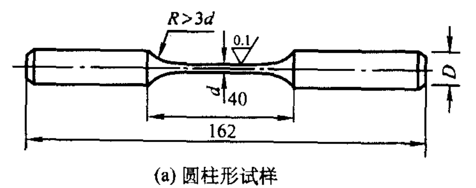
图 5.7-5　疲劳试样的应力状态

对于直径为 d 的圆截面，$W = \frac{\pi d^3}{32}$。

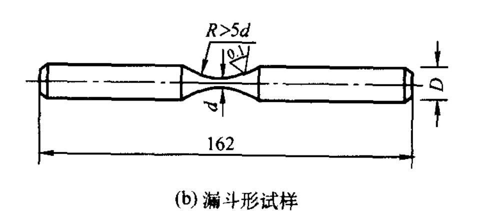
由式（5.7-1）可得

$$\sigma_{max} = \frac{16Fa}{\pi d^3} \tag{5.7-2}$$

2）试样　试样的型式和尺寸，随试验机型号不同和材料强度高低而异，图 5.7-6 为适用于旋转弯曲疲劳试验机上的标准试样，其直径 d 为 6.0 mm、7.5 mm、9.5 mm。在制备试样时，取样方向必须严格按有关标准或技术协议进行。试样加工应遵照疲劳试样加工工艺。所采用的机械加工在试样表面产生的残余应力和加工硬化应尽可能小；表面质量应均匀一致；试样精加工前进行热处理时，应防止变形或表面层变质，不允许对试样进行矫直。



(a) 圆柱形试样



(b) 漏斗形试样

图 5.7-6　疲劳试样尺寸

对于屈强比较低的中低碳钢，应采用漏斗形试样，以防试验时试样发热变形以致试验无法进行。漏斗形试样精加工时要求纵向磨削。缺口试样的缺口处必须进行研磨。试样工作部分的表面粗糙度 R_a 应力求达到 0.1 μm。

3）试验设备　可用各种类型的旋转弯曲疲劳试验机，但必须满足下列条件。

① 试验机必须安装在牢固的基础上，以防止试验机在使用过程中机件振动，减少噪声。

② 用静力法检验时，试验机在使用范围内的负荷误差不大于 ±1%。

③ 试验频率范围为 15 ~ 170 Hz。

④ 两个主轴要保持水平和同心。将试验棒装在试验机上，慢慢转动试验机主轴，在试验机主动轴加荷部位上，径向跳动量不得大于 0.02 mm；动态径向跳动量应小于

0.06 mm。

⑤ 试验机要有准确可靠的应力循环计数器和自动停车装置。

(2) 常规试验方法

在疲劳试验中，当试样个数有限，工程急需，或者为了节省费用，不宜进行大量试验时，常常采用常规试验法。这种试验方法除了直接为工程设计部门提供疲劳性能数据外，还可作为一些特殊疲劳试验的预备性试验。由于常规试验方法耗费少，周期短，因此得到广泛采用。

1) 单点法　单点法是在每一应力水平下试验 1 个试样。试验时，一般从最高应力水平开始，逐级降低应力水平，记录在各级应力水平下试样的疲劳寿命（破坏时的循环数），直到完成全部试验为止。

单点试验法至少需要 10 个材料和尺寸均相同的试样。其中 1 个试样用于静载试验，1~2 个试样作为备品，其余 7~8个试样用于疲劳试验。

应力比 R 的大小应根据设计要求和试验机条件来确定，材料的 $S-N$ 曲线是在给定应力比的条件下试验得到的。对于不同的应力比，得出与之相应的 $S-N$ 曲线。本节介绍的旋转弯曲疲劳试验，其应力比 $R=-1$。

试验时，应力水平至少取 7 级。高应力水平的间隔可取得大一些，随着应力水平的降低，间隔越来越小。最高应力水平可通过预试确定，光滑试样的预试最大应力 σ_{max} 约为材料抗拉强度 R_m 的 0.6~0.7 倍。试验从最大应力水平开始，逐级下降直至完成全部试验。

测定疲劳极限或条件疲劳极限可按下述方法进行：试样超过预定循环周次 10^7 而未发生破坏，称为"通过"。在应力水平由高到低的试验中，假定第 6 根试样在应力 σ_6 作用下，未及 10^7 循环周次就发生了破坏，而依次取的第 7 根试样在应力 σ_7 作用下通过，并且两个应力的差（$\sigma_6-\sigma_7$）不超过 σ_7 的5%，则 σ_6 和 σ_7 的平均值就是疲劳极限或条件疲劳极限

$$\sigma_{-1}=\frac{1}{2}(\sigma_6+\sigma_7) \tag{5.7-3}$$

如果（$\sigma_6-\sigma_7$）$>5\%\sigma_7$，那么需取第 8 根试样进行试验，使 σ_8 等于 σ_6 和 σ_7 的平均值。试验后可能有两种情况：

① 若第 8 根试样在 σ_8 作用下仍然通过，并且（$\sigma_6-\sigma_8$）$<5\%\sigma_8$，则 σ_6 和 σ_8 的平均值就是疲劳极限或条件疲劳极限。

② 若第 8 根试样在 σ_8 作用下未达到 10^7 周次循环就发生破坏，并且（$\sigma_8-\sigma_7$）$<5\%\sigma_7$，则 σ_8 和 σ_7 的平均值就是疲劳极限或条件疲劳极限。

测定材料疲劳极限时，要求至少有两根试样达到试验循环基数而不破坏，以保证试验结果的可靠度。

根据在各应力水平下测得的疲劳寿命 N 和疲劳极限，即可画出材料的 $S-N$ 曲线。

2) 成组试验法　按单点法在每个应力水平下只用 1 个试样得到的试验结果精度较差，为了得到较精确的 $S-N$ 曲线，通常采用成组试验法，即在每级应力水平下试验一组试样。应力水平级数一般取 4~5 级。

用成组试验法测定 $S-N$ 曲线时，每组试样数量的分配，取决于试验数据的分散度和所要求的置信度 γ，并一般随应力水平的降低而逐渐增加，通常一组需 5 根左右试样。当误差限度 δ 一定时，每组的最少试样数 n 应满足下式

$$\frac{\delta\sqrt{n}}{t_\alpha}\geqslant C_v \tag{5.7-4}$$

式中，$t_\alpha-t$ 分布值，由 $\upsilon=n-1$ 和 $\alpha=1-\gamma$ 查 t 分布数值表；C_v—变异系数，$C_v=\frac{s}{\bar{x}}$，其中 s 为对数疲劳寿命标准差，$\bar{x}$ 为对数疲劳寿命均值。$\bar{x}$ 和 s 的计算公式

$$\bar{x}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\lg N_i=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}x_i \tag{5.7-5}$$

$$s=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}x_i^2-\frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n}x_i)^2}{n-1}} \tag{5.7-6}$$

式中，N_i 为第 i 个试样的疲劳寿命；x_i 为第 i 个试样的对数疲劳寿命。

根据一般工程误差的允许范围，通常取 $\delta=5\%$，这时可根据变异系数 C_v 和给定的置信度 γ 由图 5.7-7 确定最少试样数 n。

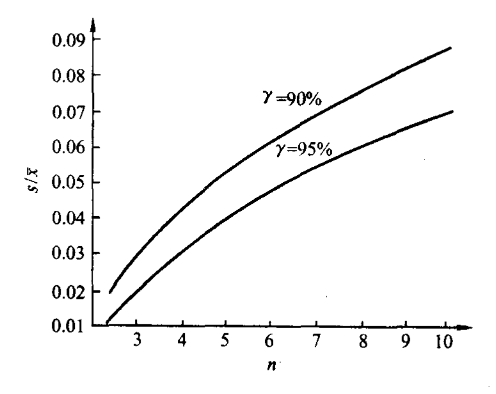


图 5.7-7　确定最少试样数 n 的曲线图

变异系数 C_v 反映了疲劳寿命的相对分散性。C_v 愈大，分散性愈大，为了保证一定的试验精度，疲劳试验所需的最少试样数亦愈多；反之，C_v 愈小，分散性愈小，疲劳试验所需的最少试样数亦愈少。一般取置信度 $\gamma=90\%$ 或 95%。

成组试验法试验结果的处理方法说明如下。

1) 当在某一应力水平下组内各疲劳寿命大部分均在 10^6 循环周次以内时，根据实践经验，可以假定对数疲劳寿命遵循正态分布。由此可得母体平均值 μ 相当于 50%存活率的对数疲劳寿命

$$\lg N_{50}=x_{50}=\mu \tag{5.7-7}$$

由式（5.7-5）将 $\bar{x}$ 作为 μ 的估计量，则有

$$\lg N_{50}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\lg N_i \tag{5.7-8}$$

由式（5.7-8）可求出中值疲劳寿命 N_{50}。

例如，在 $\sigma_{max}=775$ MPa，$R=-1$ 的应力水平下，试验一组 60Si2Mn 钢试样，各试样的疲劳寿命见表 5.7-2。

表 5.7-2　60Si2Mn 钢试样的疲劳寿命

试样编号	1	2	3	4	5
疲劳寿命 $N/10^3$	129.4	139.9	149.0	150.4	189.0
对数疲劳寿命 lgN	2.112	2.146	2.173	2.177	2.277

对数疲劳寿命的平均值为

$$\lg N_{50}=\frac{1}{5}(2.112+2.146+2.173+2.177+2.277)=2.177$$

取反对数则得中值疲劳寿命

$$N_{50}=\lg^{-1}2.177=150.4\times10^{-3}$$

2) 当在某一应力水平下，组内各疲劳寿命大部分均在 10^6 以上时，特别包括 10^7 以上（即包含有通过的情况），则应取这组疲劳寿命的中值作为母体中值疲劳寿命 N_{50} 的估计量。例如，在某应力水平下，测得一组 5 根试样的疲劳寿命，按从小到大次序排列，见表 5.7-3。



表 5.7-3 某应力水平下的疲劳寿命

试样序号	1	2	3	4	5
疲劳寿命 $N/10^3$	983	1 146	4 350	7 871	12 522

可以看到，表中各疲劳寿命大部分在 10^6 循环周次以上。因为组内试样数5是奇数，则中值就是中间即第3个疲劳寿命，于是中值疲劳寿命 $N_{50}=4\ 350\times10^3$。

若组内试样数是偶数，则中值是居于中间的两个数值的平均值。显然，中值的大小只决定于居中的一二个数值，与其他数据的大小无关。因此，对于一组中那些高寿命的试样，不必试验至破坏，只要知道它大于中值就可以了。因此称这种试验为"夭折试验"。采用夭折试验方法可以节约大量时间。

按照上述方法，可以得到各应力水平所对应的中值疲劳寿命 N_{50}，以应力 σ 为纵坐标，$\lg N_{50}$ 为横坐标，就可以绘制出中值 $S-N$ 曲线，也称为某一置信度下的 $P-S-N$ 曲线。

3) $S-N$ 曲线的绘制 大量疲劳试验结果表明，各种不同类型材料的 $S-N$ 曲线，具有一定的形式。图 5.7-8 为一般钢材典型的 $S-N$ 曲线。可以看出，应力循环周次超过某一确值后曲线存在一水平线段。水平线段的纵坐标对应的应力即为疲劳极限。对于铝镁合金和其他特种合金以及钢在腐蚀介质中的 $S-N$ 曲线，则不存在水平直线部分，见图 5.7-9。根据上述两种类型 $S-N$ 曲线所固有的特点，可以作为绘制 $S-N$ 曲线的依据。由试验数据绘制 $S-N$ 曲线时，目前一般采用下述两种方法。

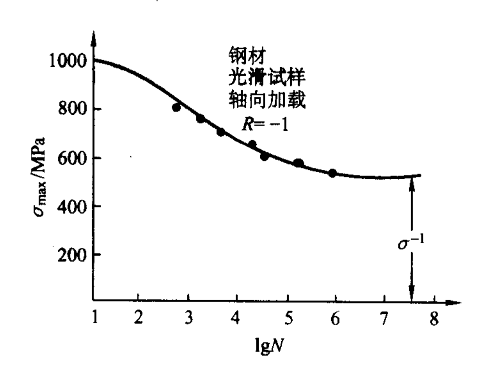


图 5.7-8 钢材典型的 $S-N$ 曲线

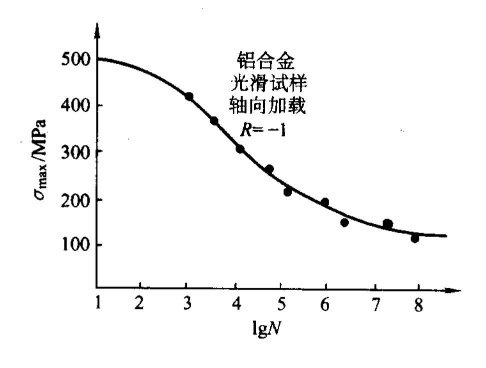


图 5.7-9 铝合金的 $S-N$ 曲线

① 逐点描迹法。以应力 σ 为纵坐标，对数疲劳寿命 $\lg N$ 为横坐标，将各数据点画在单对数坐标纸上，然后用曲线板将他们连成光滑曲线，见图 5.7-8 和图 5.7-9。在连线过程中，做到使曲线匀称地通过各数据点，曲线两侧的数据点与曲线的偏离应大致相等。这种方法能真实地反映试验结果，也是较常用的一种方法。

② 直线拟合法。根据实践经验，一般材料的 $S-N$ 曲线，在某一区间内接近于直线，因此，在绘制 $S-N$ 曲线时，可以采用"直线段假设"，即在某一区间内用直线拟合各数据点。当然，这种作图法带有一定的近似性。但当数据点过少或过于分散时，用直线拟合法还是比较方便可靠的。图 5.7-10 中的 S-N 曲线是由两段直线拟合而成，二直线交接处用圆角过渡。

用直线拟合各数据点时，可以使用"最小二乘法"，最小二乘法能确定出最佳的拟合直线。

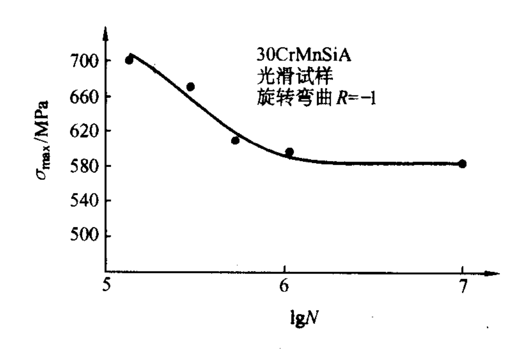


图 5.7-10 30CrMnSiA 钢的 $S-N$ 曲线

2.3 疲劳极限及其试验测定

由于长寿命区疲劳寿命的分散性，用常规试验法得到的疲劳极限是很不精确的。为了比较准确地测定材料的疲劳极限或中值疲劳强度，必须使用升降法。

升降法是在给定循环基数下测定疲劳极限，或者在某一指定寿命下测定中值疲劳强度的方法。试验时，从高于疲劳极限的应力水平开始，然后逐级下降，见图 5.7-11。在应力 σ_0 作用下试验第1根试样，该试样在未达到指定寿命 No = 10^7 循环周次之前发生了破坏，于是，第2根试样就在低一级的应力水平下进行试验。一直试到第4根试样时，因该试样在应力水平 σ_3 下经 10^7 循环周次没有破坏（通过），故依次试验的第5根试样就在高一级的应力水平下进行试验。照此办理，凡前一根试样不到 10^7 循环周次就破坏，则随后的一次试验就要在低一级的应力水平下进行；凡前一根试样通过，则随后的一次试验就要在高一级的应力水平下进行，直到完成全部试验为止。相邻两级应力之差叫做"应力增量"，在整个试验过程中，应力增量保持不变。

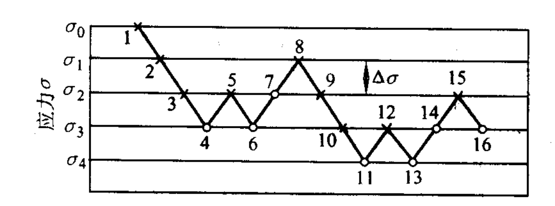


图 5.7-11 升降图

指定寿命 $N=10^7$；×—破坏；○—通过

处理试验结果时，在出现第一对相反结果以前的数据应舍弃。如图 5.7-11 中的点3和点4是出现的第一对相反结果，因此数据点1和点2均应舍弃（如在以后试验应力波动范围之内，则可作为有效数据加以利用）。而第一次出现相反结果的点3和点4的应力平均值 $(\sigma_2+\sigma_3)/2$ 就是常规单点试验法给出的疲劳极限值。同样，第二次出现相反结果点5和点6的应力平均值，和以后出现相邻相反结果的应力平均值也都相当于常规试验法给出的疲劳极限。将这些用"配对法"得出的结果作为疲劳极限的数据点进行统计处理，即可得到疲劳极限的平均值 σ_{-1} 和标准差 $S_{\sigma_{-1}}$。

$$\sigma_{-1}=\frac{1}{k}\sum_{j=1}^{k}\sigma_j=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{m}v_i\sigma_i \quad (5.7\text{-}9)$$

$$S_{\sigma_{-1}}=\sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{k}\sigma_j^2-\frac{1}{k}\left(\sum_{j=1}^{m}\sigma_j\right)^2}{k-1}} \quad (5.7\text{-}10)$$

式中，k 为配成的对子数；n 为有效试样数；m 为应力水平级数；σ_j 为用配对法得出的第 j 个疲劳极限值，MPa；σ_i 为第 i 个应力水平的应力值，MPa；v_i 为第 i 个应力水平试样数。

当最后一个有效数据点的下一根试样的试验应力，恰好与第一个有效数据点位于同一应力水平时，则有效数据点恰能互相配成对子。因此，采用小子样升降法（$n<30$）进行试验时，一般应试验到最后一个数据点与第一个有效数据点恰好衔接，式（5.7-9）右边的等式才能成立。

采用小子样升降法测定疲劳极限时，一般有效的试样数量在 13 根以上。其最少试样数可根据变异系数由图 5.7-7 确定，但这时求出的为试样对子数。

试验时的应力增量，最好选择能使试验在 3 ~ 5 级的应力水平下进行。为此，可采用下述选择应力增量的方法：

1）当已知由常规试验法测定的 σ_{-1} 时，可取 3% ~ 5% 的 σ_{-1} 值作为应力增量 $\Delta\sigma$。如手头没有这种资料，可临时用少量试样进行预备性试验来取得 σ_{-1} 的估计值。而且预备性试验的各级应力，还可作为绘制升降图的数据点。

2）对旋转弯曲疲劳试验，可根据疲劳极限与抗拉强度的经验关系来估计 σ_{-1} 并确定 $\Delta\sigma$。

对碳钢和合金钢

$\sigma_{-1}\approx0.44R_m$（光滑试样）

$\sigma_{-1}\approx0.52R_m$（漏斗形试样）

对球墨铸铁

$\sigma_{-1}\approx0.34R_m$（珠光体球铁）

$\sigma_{-1}\approx0.48R_m$（铁素体球铁）

3）根据同类型材料的升降图来确定应力增量。

按小子样升降法测定的疲劳极限或中值疲劳强度，可以和由成组试验法测定的中值疲劳寿命合并在一起，绘制从中寿命区到长寿命区的 $S-N$ 曲线。

2.4 过载持久值及过载损伤界

过去一直认为，对于承受循环载荷的机件按疲劳极限（σ_{-1}）设计是安全的。实际上服役过程中机件不可避免要受到偶然的过载作用，如设备紧急刹车、突然起动等；又有的机件并不要求无限寿命，常在高于疲劳极限 σ_{-1} 的应力下进行有限寿命服役。显然仅依据材料疲劳极限并不能评定上述两种情况下的材料抗疲劳性能，为此提出过载持久值和过载损伤界的概念。

1）过载持久值　材料在高于疲劳强度的一定应力下工作，发生疲劳断裂的应力循环周次称为材料的过载持久值，也称为有限疲劳寿命。过载持久值表征了材料在超过疲劳极限的应力下直到断裂所能经受的最大应力循环周次，该值可由疲劳线倾斜部分确定。曲线倾斜得愈陡直，持久值就愈高，表明材料在相同的过载条件（纵坐标值）下能经受的应力循环周次愈多，材料对过载荷的抗力愈高。

2）过载损伤界　实际上，机件常常在高于疲劳极限情况下工作，而后再在正常的工作应力下运行。这种短期的过载对材料的疲劳寿命是否产生影响，取决于过载应力及过载循环周次。实验证明，材料在过载应力水平下只有运转一定循环周次后，疲劳强度或疲劳寿命才降低，造成过载损伤。

把在每个过载应力下运行能引起损伤的最少循环周次连接起来就得到该材料的过载损伤界。如图 5.7-12 上 a，b，c，…，可由实验确定。过载损伤界到疲劳曲线间的影线区，称为材料的过载损伤区。凡是机件过载运转到这个区内都会不同程度地降低材料的疲劳寿命（疲劳强度），离疲劳曲线愈近，降低的程度越厉害。过载应力越大，开始发生过载损伤的循环周次愈少，能造成过载损伤区的周次范围就越广。

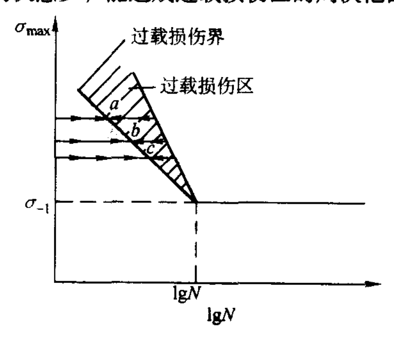


图 5.7-12　过载损伤界

材料的过载损伤界越陡直，损伤区愈窄，则其抵抗疲劳过载能力就愈强。工程上在过载疲劳机件选材时，有时宁可选 σ_{-1} 低些，也要选疲劳损伤区窄的材料。

有人用材料内部的非扩展裂纹解释材料的疲劳过载损伤现象。当过载运转一定循环周次，疲劳损伤累积形成的裂纹尺寸超过材料在 σ_{-1} 下的非扩展裂纹尺寸时，则会降低疲劳强度。反之，过载累积损伤造成的裂纹尺寸小于 σ_{-1} 应力下的非扩展裂纹的尺寸时，裂纹不会扩展，过载对材料并未造成损伤。

2.5 影响疲劳抗力的因素和提高疲劳寿命的途径

在很多构件中，尤其是高强度材料制成的构件中，裂纹形成寿命在疲劳总寿命中占主要部分。因此，在本节中将要讨论各种组织和工艺因素对裂纹形成寿命的影响，以及相应的延寿技术措施。应当注意，延长裂纹形成寿命和裂纹扩展寿命的技术措施，有时是互相矛盾的。在这种情况下，应当根据构件的疲劳设计思想对材料提出的要求，确定最佳的延寿技术方案。

1）细化晶粒　随着晶粒尺寸的减小，合金的裂纹形成寿命和疲劳总寿命延长。对称循环载荷作用下铝合金的低周疲劳实验结果列入表 5.7-4。可以看出晶粒细化可以提高金属的微量塑性抗力，使塑性变形均匀分布，因而会延缓疲劳微裂纹的形成；再则，晶界有阻碍微裂纹长大和连接作用，因而延长疲劳总寿命。

表 5.7-4　晶粒度对铝合金疲劳性能的影响（$\Delta\sigma=72$ MPa）

晶粒尺寸 mm	N_i/周	N_p/周	N_f/周
0.127	1 280	250	1 530
0.254	805	375	1 180
0.508	860	350	1 210
1.397	600	410	1 010
2.667	455	405	860

2）减少和细化合金中的夹杂物　细化合金中的夹杂物颗粒，可以延长疲劳寿命。合金表面上和近表面层（Sub-surface）的夹杂物尺寸对疲劳寿命的影响如图 5.7-13 所示。由此可见，表面或近表面层夹杂物尺寸愈大，疲劳寿命愈短；在低的循环应力下，夹杂物尺寸对疲劳寿命的影响更大。例如，在 889 MPa 的循环应力下，夹杂物尺寸由 2.5 μm 增大到 5.0 μm 时，疲劳寿命缩短 10 倍以上。因此，减小合



金中的夹杂物，细化夹杂物，是延长疲劳寿命的重要途径。

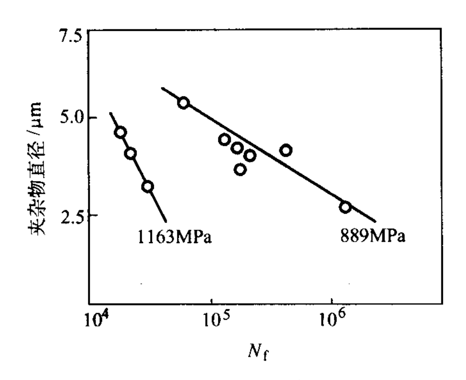


图 5.7-13　表面或近表面层夹杂物尺寸对 4340 钢疲劳寿命的影响

3）微量合金化　向低碳钢中加铌，大幅度地提高钢的强度和裂纹形成门槛值，大幅度地延长裂纹形成寿命，实验结果如图 5.7-14 所示。可以认为，微量合金化是改善低碳钢综合力学性能的经济而有效的方法。

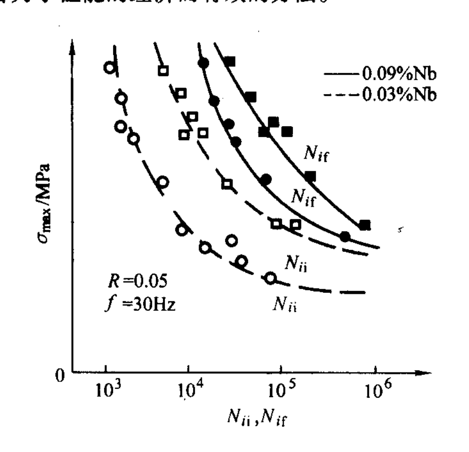


图 5.7-14　高铌钢（0.09%Nb）与低铌钢（0.03%Nb）的裂纹形成寿命曲线

N_{ii}—形成粗大滑移带的加载循环数；

N_{if}—形成贯穿切口根部表面裂纹的加载循环数

4）减少高强度钢中的残余奥氏体　将高强度马氏体钢中的残余奥氏体由 12%减少到 5%，可使 30CrMnSiNi2A 钢的屈服强度由 970 MPa 提高到 1 320 MPa，裂纹形成寿命在短寿命范围内延长约 30%。尽管残余奥氏体能提高裂纹扩展门槛值，降低近门槛区的裂纹扩展速率，延长裂纹扩展寿命，但高强度钢零件的裂纹形成寿命在疲劳总寿命中占主要部分，因而降低残余奥氏体含量以提高屈服强度和延长裂纹形成寿命，对静强度和疲劳总寿命将更有利。

5）改善切口根部的表面状态　切削加工会引起零件表面层的几何、物理和化学的变化。这些变化包括：表面粗糙度、表面层残余应力和金属的加工硬化，常将这三者合称表面完整性。在化学和电化学加工中，表层金属可能吸氢而变脆。

切削加工在切口根部表面造成的残余压应力和应变硬化，提高裂纹形成寿命；退火消除表面残余压应力和应变硬化，因而降低裂纹形成寿命（见图 5.7-15）。切口根部表面粗糙度愈小，裂纹形成寿命愈长。在低的循环应力下，降低切口根部表面粗糙度，延长裂纹形成寿命的效果更为显著，如图 5.7-16 所示。

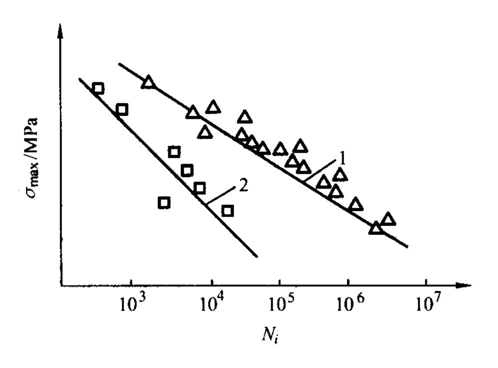


图 5.7-15　Ti-5Al-2.5Sn 合金的疲劳裂纹形成寿命的实验结果

1—切削加工；2—消除应力退火

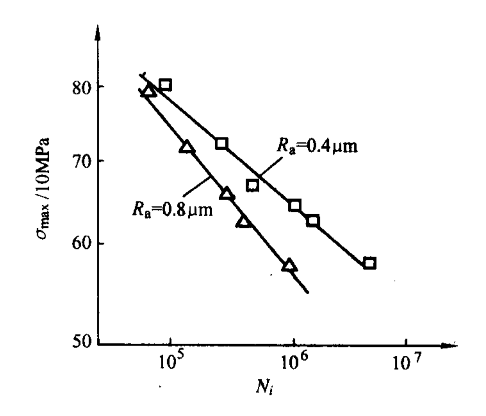


图 5.7-16　切口根部表面粗糙度对 45 钢裂纹形成寿命的影响

6）挤压强化　飞机结构件中含有大量的铆钉孔。疲劳裂纹通常在孔边形成，因而对孔壁进行冷挤压，在孔边造成残余压应力并使孔边材料发生强化，从而延长裂纹形成寿命。实验业已表明，孔壁冷挤压不仅延长铝合金构件在等幅载荷下的裂纹形成寿命，而且大幅度地延长变幅载荷下的裂纹形成寿命。

7）表面热处理强化　值得注意的是，只有少数技术能同时延长裂纹形成寿命和裂纹扩展寿命。很多改变材料组织的技术，若延长了裂纹形成寿命，但又引起裂纹扩展寿命的降低，或者相反。因此，应当根据零件的疲劳设计要求，合理地选用材料和延寿技术。

3　非对称循环应力下的疲劳

大多数机械和工程结构的零件，是在非对称循环应力下服役的。因此，研究金属在非对称循环应力下的疲劳，具有重要的实际意义。表征非对称循环应力，除给出应力幅外，还要给出平均应力或应力比。研究非对称循环应力下的疲劳，实际上是研究平均应力或应力比对疲劳寿命的影响。

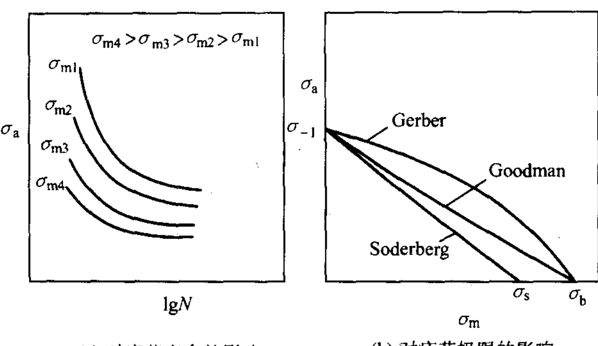
3.1　平均应力对疲劳寿命的影响

平均应力或应力比对疲劳寿命的影响，直到最近仍由实验测定。平均应力对疲劳寿命和疲劳极限影响的一般规律如图 5.7-17 所示。由图可见，在给定的应力幅下，随着平均应力升高，疲劳寿命缩短，疲劳极限降低；对于给定的疲劳寿命，平均应力升高，材料所能承受的应力幅降低。

3.2　平均应力对疲劳极限的影响

关于平均应力对疲劳极限的影响，提出过许多经验公式。已在工程设计中采用的公式有





(a) 对疲劳寿命的影响　　(b) 对疲劳极限的影响

图 5.7-17　平均应力对疲劳寿命和疲劳极限的影响

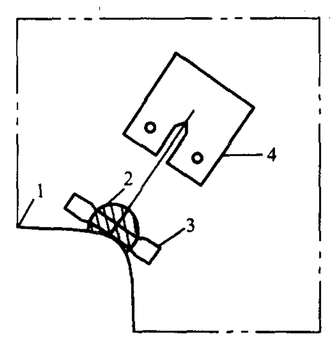


图 5.7-18　两类实验室模拟

1—零件；2—切口根部的塑性区；3、4—模拟疲劳试件

Goodman 公式　$\sigma_a=\sigma_{-1}\ (1-\sigma_m/R_m)$　(5.7-11)

Gerber 公式　$\sigma_a=\sigma_{-1}\ [1-\ (\sigma_m/R_m)^2]$　(5.7-12)

Soderberg 公式　$\sigma_a=\sigma_{-1}\ (1-\sigma_m/R_{eL})$　(5.7-13)

上述三个公式表示于图 5.7-17b。图中横坐标为平均应力 σ_m，纵坐标为给定平均应力和寿命时材料所能承受的应力幅，即非对称循环应力下的疲劳极限 σ_a。据此，可以认为，图 5.7-17 (b) 中的曲线实际上也是等寿命曲线。

式 (5.7-11)、式 (5.7-12)、式 (5.7-13) 和图 5.7-17 均表明，随着平均应力的升高，用应力幅表示的疲劳极限值下降。测定疲劳极限时指定寿命为 10^7，则曲线上任一点表示试件寿命为 10^7 时所能承受的应力幅和平均应力；再则，不同的公式给出的应力幅和平均应力之值是不同的，Gerber 公式给出的值最高，Soderheg 公式给出的值最小，而 Goodman 公式给出的值居中。在不同的平均应力下测定的结构钢的疲劳极限比较接近于 Goodman 公式。所以在机械设计中常采用 Goodman 公式。应当指出，按照式 (5.7-11)、式 (5.7-12)、式 (5.7-13) 算出的应力幅和平均应力之和不应超过屈服强度之值。

上面的讨论仅限于平均应力为拉应力的情况。压缩平均应力对疲劳极限有有利的影响或没有影响，详细的情况请参阅有关文献。

4　应变疲劳（低周疲劳）

疲劳失效过程的分析表明，零件的疲劳寿命由疲劳裂纹形成寿命 N_i (fatigue crack initiation life) 和裂纹扩展寿命 N_p (crack propagation life) 两部分所组成。因此，零件的寿命估算大多采用两阶段模型，首先分别计算裂纹形成寿命和裂纹扩展寿命，然后求和，即得总寿命 N_f。估算零件的裂纹形成寿命，目前还采用局部应力-应变法，但新的估算方法正在发展和完善。

尽管零件所受的名义应力低于屈服强度，但由于应力集中，零件切口根部的材料屈服，在切口根部形成塑性区（见图 5.7-18）。因此，零件受到循环应力的作用，而切口根部材料则受到循环塑性应变的作用，故疲劳裂纹总是在切口根部形成。

若零件及其切口根部塑性区足够大，则可将塑性区内的材料取出做成疲劳试件（见图 5.7-18），再按塑性区内材料所受的应变谱进行疲劳试验。这就是应变疲劳的由来。因此，应变疲劳是一种实验室模拟实验。显然，模拟疲劳试件的断裂相当于切口根部的裂纹形成。因此，应变疲劳的实验结果可以用来估算切口零件的裂纹形成寿命。裂纹形成后即向零件内部扩展，因而需要试件模拟零件中的疲劳裂纹扩展，如图 5.7-18 所示。这就是第二类模拟疲劳试验，将在后面章节中讨论。

4.1　应变疲劳寿命曲线的测定

应变疲劳主要用于研究切口根部塑性区内材料的疲劳特性。因此，应变疲劳试验时试件所受的循环应变幅超出弹性极限，试件的疲劳寿命短，故又将应变疲劳称为低循环疲劳或低周疲劳。加于试件上的总应变范围 $\Delta\varepsilon_t$ 是弹性应变范围 $\Delta\varepsilon_e$ 与塑性应变范围 $\Delta\varepsilon_p$ 之和，即 $\Delta\varepsilon_t=\Delta\varepsilon_e+\Delta\varepsilon_p$。应变疲劳试验时，控制总应变范围或者控制塑性应变范围。在给定的 $\Delta\varepsilon_t$ 或 $\Delta\varepsilon_p$ 下，测定疲劳寿命 N_f，可根据材料力学理论，从总应变范围 $\Delta\varepsilon_t$ 中计算出弹性应变范围 $\Delta\varepsilon_e$ 和塑性应变范围 $\Delta\varepsilon_p$，并相应的画出 $\Delta\varepsilon_e/2-N_f$ 和 $\Delta\varepsilon_p/2-N_f$ 曲线即图 5.7-19 中的弹性线和塑性线，在双对数坐标中，上述两条线都可近似地作为直线，这两条直线有一个交点，交点的左边区域属于低周疲劳。将总应变范围 $\Delta\varepsilon_t$ 和疲劳寿命循环实验数据在 $\lg N_f-\lg\Delta\varepsilon/2$ 双对数坐标纸上作图，即得应变-寿命曲线，如图 5.7-19 所示。

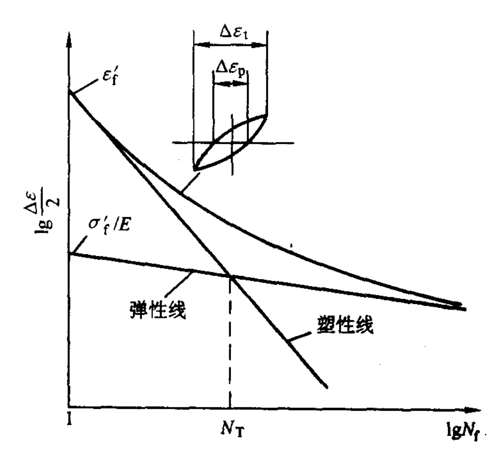


图 5.7-19　应变-寿命曲线

Manson 和 Coffin 分析总结了应变疲劳的实验结果，给出下列应变疲劳寿命公式

$$\frac{\Delta\varepsilon_t}{2}=\frac{\Delta\varepsilon_e}{2}+\frac{\Delta\varepsilon_p}{2}=\frac{\sigma'_f}{E}N_f^b+\varepsilon'_f N_f^c \qquad (5.7\text{-}14)$$

式中，σ'_f 是疲劳强度系数；b 是疲劳强度指数；ε'_f 是疲劳延性系数；c 是疲劳延性指数。

Manson－Coffin 公式目前的通用形式为

$$\frac{\Delta\varepsilon_t}{2}=\frac{\Delta\varepsilon_e}{2}+\frac{\Delta\varepsilon_p}{2}=\frac{\sigma'_f}{E}\ (2N_f)^b+\varepsilon'_f\ (2N_f)^c \qquad (5.7\text{-}15)$$

式中，$2N_f$ 表示加载的反向数，即一次加载循环包含一次正向加载和一次反向加载（卸载），应变-寿命曲线的测定方法如下。

1）试验时控制应变量的选择　对于一般工程材料的应



变一寿命曲线，$\Delta\varepsilon_t/2$ 的取值范围用 0.2%～2.0% 就足够了。对于具体所试材料究竟应取多少为合适，这可根据试验时 $\Delta\varepsilon_t/2-2N_f$ 曲线中的 $2N_f$ 值希望落在那个范围来确定。一般情况下，$2N_f$ 的范围可定为 $50\sim1\times10^5$ 次。因此，试验时第一级应变水平可取 $\Delta\varepsilon_{t1}/2=1\%$ 进行应变控制加载，根据试验得到的试样到达失效的反向数 $2N_{f1}$ 值，确定第二级应变水平 $\Delta\varepsilon_{t2}/2$ 的取值。若 $2N_{f1}<50$ 次，则应取 $\Delta\varepsilon_{t2}/2<\Delta\varepsilon_{t1}/2$。反之，若 $2N_{f1}>50$ 次，则应取 $\Delta\varepsilon_{t2}/2>\Delta\varepsilon_{t1}/2$。这样，使所试验的各试样的 $2N_f$ 值落到所要求的范围内。应该指出：当 $\Delta\varepsilon_t/2$ 的取值大于 2% 时，应采用漏斗形试样以免试验时压弯试样。

2）试验结果及数据处理　在进行应变-寿命曲线测定时，应采用一组相同的试样，选取一组总应变幅 $\Delta\varepsilon_t/2$ 值，对每个试样进行恒应变幅循环加载试验。这样，每个试样可以测得一对（$\Delta\varepsilon_t/2$，$2N_f$）数据。根据不同试验目的，每级应变幅水平下可以对一个或几个试样进行试验。测定应变-寿命曲线时，通常采用 5～9 级应变幅水平。

试验时，每根试样可以测得一对（$\Delta\varepsilon_{ti}/2$，$2N_{fi}$）数据，并由相应的迟滞回线把 $\Delta\varepsilon_{ti}/2$ 分解为弹性应变幅 $\Delta\varepsilon_{ei}/2$ 和塑性应变幅 $\Delta\varepsilon_{pi}/2$，然后由一组 $\Delta\varepsilon_{ei}/2-2N_{fi}$ 和 $\Delta\varepsilon_{pi}/2-N_{fi}$ 数据分别用线性拟合法求出弹性线方程式和塑性线方程式，再把该两式相加即得总应变-寿命曲线方程式（5.7-15）。同样，也可采用作图法，根据上述试验数据直接在双对数直角坐标系中绘制出应变-寿命曲线。

4.2　循环软化的循环硬化

在 $\varepsilon-N$ 曲线中，我们测得的总变形量、塑性分量与弹性分量，都是由循环加载时形成的滞后环上直接测量的。但是必须指出材料在循环加载时会发生硬化或软化现象。一般说来，对原始状态较软的材料，在控制应变幅恒定的情况下，在循环加载时会产生塑性变形抗力随着加载周次增加，这就是硬化现象，见图 5.7-20（a）。反之，原始状态为强度或硬度较高的材料，在控制应变幅恒定的情况下，形变抗力随周次的增加而降低，这就是软化现象，见图 5.7-20（b）。不管材料是硬化还是软化，在总寿命的 20%～50% 后都趋于稳定，此后滞后环高度就不再改变了，这时我们才可以测量弹性变形分量 $\Delta\varepsilon_e$ 和塑性变形分量 $\Delta\varepsilon_p$。

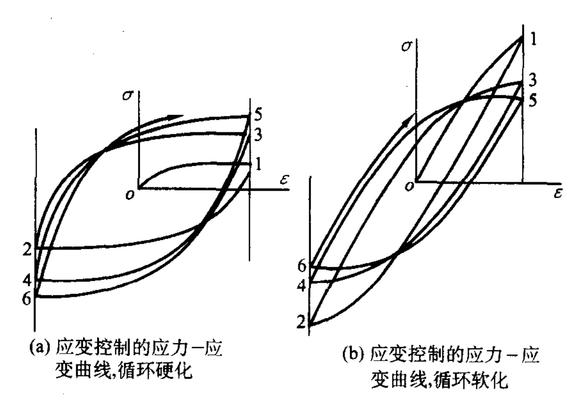


图 5.7-20　循环加载时的硬化和软化现象

材料在循环加载时发生硬化或软化现象，是在研究低周疲劳时才被发现的。十分明显，材料在循环加载时出现软化现象是很不利的。例如淬火回火钢在回火后硬度为 380HB，在一次加载时，其屈服强度大约是 1 400 MPa，设计人员可能以为把工作应力规定为 1 050 MPa 是安全可靠的，这时照一次加载时的应力-应变曲线来看，弹性变形可达 0.5%，但是假如材料承受低周疲劳而出现软化现象的话，则此时的应力-应变曲线将沿着下面的虚线 C，见图 5.7-21a。在工作应力为 1 050 MPa 时，其变形将比原预期的变形量大两倍，而且一半是弹性变形，一半是塑性变形。不仅产生变形量过大的问题，也会导致早期失效。

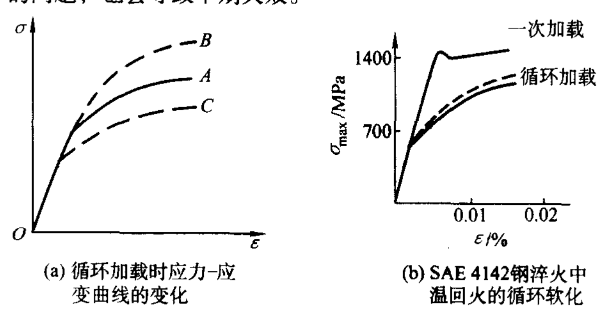


图 5.7-21　循环加载时应力—应变曲线的变化
A—一次连续加载；B—多次反复加载后循环硬化；
C—多次反复加载后循环硬化；

关于材料在循环加载时的硬化和软化问题，Miller 曾总结过以下的大致规律：当 R_m/R_{eL} 大于 1.4 时发生硬化，小于 1.2 时发生软化，在 1.2～1.4 之间时难以预料，也可能在循环加载时趋于稳定，亦即不产生明显的软化或硬化现象。Landgraf 对工业上常用的高强度材料进行了大量研究后指出，对一般的结构钢，淬火中温回火后软化表现得显著，见图 5.7-21（b）。它把材料的软化或硬化和其静载时的加工硬化指数联系起来。当加工硬化指数在 0.1～0.2 范围内时会产生硬化，循环加载时的应力—应变曲线中的形变硬化指数 n 会降低。当 $n<0.1$ 时，就会发生软化，为保证让高强度材料在循环加载时有稳定的力学性能，不发生软化，要求原来的形变硬化指数 n 应不低于 0.1。

4.3　循环应力-应变曲线的测定

金属在弹性范围内加载和卸载，其变形在宏观上是可逆的。当加载超出弹性范围，应变的变化落后于应力，形成应力-应变回线，在循环加载的初期，由于循环硬化或软化现象，应力-应变回线并不封闭，循环硬化或软化可分为三个阶段：即加载开始时的快速硬化或软化阶段，循环硬化或软化速率渐小的过渡阶段，以及循环硬化或软化的饱和阶段。

循环硬化或软化达到饱和状态以后，应力-应变回线封闭，其形状不再改变。在每一个 $\Delta\varepsilon$ 下，都形成一条封闭的稳定的应力-应变回线（见图 5.7-22）；将一系列稳定的应力-应变回线的端点连接起来，即得循环应力-应变曲线，如图 5.7-22 所示。循环应力-应变曲线也可用幂函数表示：

$$\sigma_{as}=K'\varepsilon_{ap}^{n'}\tag{5.7-16}$$

式中，σ_{as}、ε_{ap} 分别为循环饱和状态下的应力幅与塑性应变幅（有时为书写方便，符号的下标会简化）；K' 为循环强度系数；n' 为循环应变硬化指数；在多数情况下，$n'=0.15\sim0.20$。若材料在循环加载时不能达到循环稳定状态，则取 $N=0.5N_f$ 时的应力幅和塑性应变幅绘制循环应力-应变曲线。

金属的循环硬化或软化，与其组织有关。组织呈稳定状态的退火材料一般显示循环硬化，冷加工的和组织呈介稳状态的淬火材料一般显示循环软化。根据循环应力-应变曲线，可求得循环屈服强度 σ_{cy}。若 $\sigma_{cy}>R_{p0.2}$，则为循环硬化；反之，则为循环软化。

（1）测定方法

1）单试样多级试验法。同一根试样在一组应变幅（$\varepsilon_{ta}=\Delta\varepsilon_t/2$）水平下循环加载，其应变幅程序见图 5.7-23。

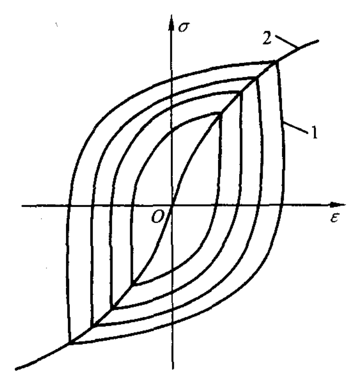


图 5.7-22 求循环应力-应变曲线的方法示意图
1—稳态循环-应力应变回线；2—连接稳态循环应力-应变回线的顶点，得到循环应力-应变曲线

每一级应变幅水平下，所加循环次数必须满足其迟滞回线达到稳定，每级应变幅水平下的循环次数又不应过多，以免产生严重的疲劳损伤。最后通过各稳定迟滞回线的顶点画出一条光滑曲线，即为所求的循环应力—应变曲线，见图 5.7-24。

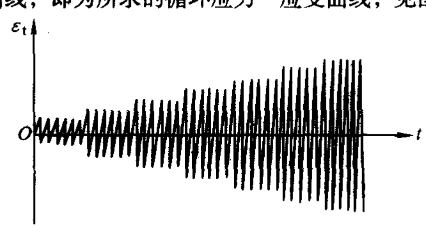


图 5.7-23 单试样多级应变加载程序

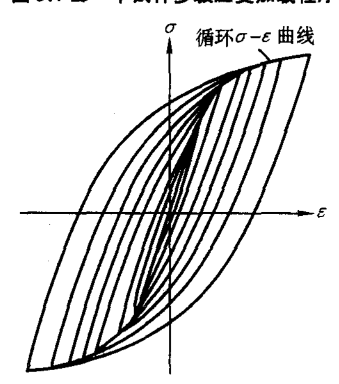


图 5.7-24 单试样多级法测循环应力-应变曲线

2）单试样降级-增级试验法。用同一根试样在控制应变下试验，使试样承受先逐步减少，然后逐步增加的应变幅值 ε_{ta}，这种加载方式与程序块试验相似，其所加应变程序见图 5.7-25。连续记录各应变程序块下的迟滞回线，经过一定次数加载程序块后，可以发现材料的迟滞回线趋于稳定，见图 5.7-26。这些重叠的稳定迟滞回线顶点的轨迹即为所求的循环应力—应变曲线。

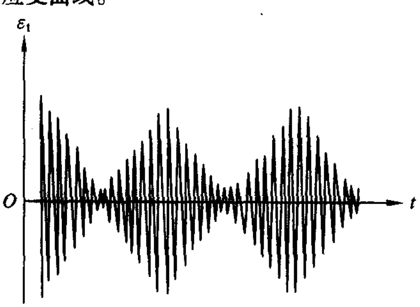


图 5.7-25 单试样降-增应变加载程序块

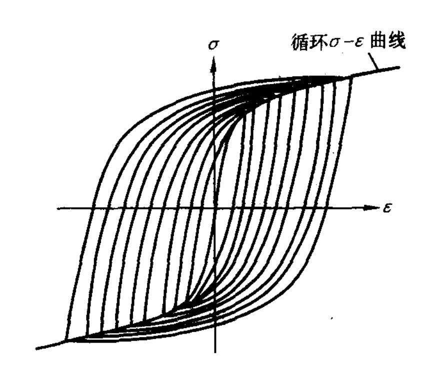


图 5.7-26 单试样降-增法测循环应力-应变曲线

3）多试样多级试验法。用多根同样的试样分别在多级应变幅水平下进行恒应变控制试验，每一级应变幅水平下试一根或一组试样，从而得到各应变幅水平下的循环稳定迟滞回线，连接各应变幅水平下相应的稳定迟滞回线的顶点，画出一条光滑曲线，即为所求循环应力—应变曲线。

一般认为多试样多级试验法能真实反映材料的循环应力-应变特性，是比较精确的方法，而其他两种单试样法都是近似方法。多试样多级试验法的缺点是所需的试样较多，试验时间长，费用高。但这种方法往往结合测定应变-寿命曲线同时进行，在进行应变疲劳试验时一般都要记录下各试样在 50%疲劳寿命时的稳定迟滞回线，连接这些稳定迟滞回线的顶点画出的光滑曲线即为多试样多级法所求的循环应力-应变曲线。

（2）试验结果及数据处理

上述 3 种测试方法在数据采集方法上有一定差别。单试样降级—增级试验法只用一根试样按照应变程序块循环加载，最后得到的各稳定迟滞回线是连续的，并相互重叠在一起，处理时应把各稳定迟滞回线顶点的应力和应变记录下来，得到 σ_{max}、σ_{min} 和 ε_{max}、ε_{min}，并把各稳定迟滞回线的宽度测量出来即为塑性应变范围 $\Delta\varepsilon_p$。这样，不同稳定迟滞回线可得出相应的几组总应变范围 $\Delta\varepsilon_t=\varepsilon_{max}-\varepsilon_{min}$，塑性应变范围 $\Delta\varepsilon_p$ 和循环应力范围 $\Delta\sigma=\sigma_{max}-\sigma_{min}$ 的数值。通过成对的（$\Delta\sigma/2$、$\Delta\varepsilon_t/2$）数值，可在直角坐标系中画出循环应力-应变曲线，见图 5.7-26。

单试样多级法和多试样多级法试验中得到的稳定迟滞回线是分离的，可以用上法直接在各稳定迟滞回线图中测得各应变水平下相应的 $\Delta\varepsilon_t$、$\Delta\varepsilon_p$ 和 $\Delta\sigma$ 值。同样也可由试验机中直接读出各应变水平下循环稳定（或 $2N_f/2$）时的 $\Delta\varepsilon_t$ 和 $\Delta\sigma$ 值。然后处理成相应的（$\Delta\sigma/2$、$\Delta\varepsilon_t/2$）数值，在直角坐标系中画出循环应力-应变曲线。

大量试验结果表明，循环应力-应变曲线符合以下表达式

$$\frac{\Delta\varepsilon_t}{2}=\frac{\Delta\sigma}{2E}+\left(\frac{\sigma}{2K'}\right)^{\frac{1}{n'}} \tag{5.7-17}$$

循环稳定应力幅 $\Delta\sigma/2$ 与塑性应变幅 $\Delta\varepsilon_p/2$ 之间符合下式

$$\frac{\Delta\sigma}{2}=K'\left(\frac{\Delta\varepsilon_p}{2}\right)^{n'} \tag{5.7-18}$$

$$\lg\frac{\Delta\sigma}{2}=\lg K'+n'\lg\frac{\Delta\varepsilon_p}{2} \tag{5.7-19}$$

式中，K'为循环强度系数，MPa；n'为循环应变硬化指数。

可以根据上述方法测得各成对的（$\Delta\sigma/2$、$\Delta\varepsilon_p/2$）值，由式（5.7-17）可见 $\Delta\sigma/2$ 与 $\Delta\varepsilon_p/2$ 在双对数坐标系中成直线关系，故可用作图法（见图 5.7-27）或线性拟合法求出 K'和 n'，代入式（5.7-16）即得所求循环应力-应变曲线方



程式。

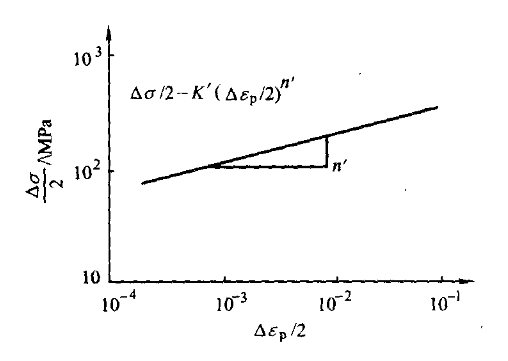


图 5.7-27　循环稳定 $\Delta\sigma/2-\Delta\varepsilon_p/2$ 曲线

5　疲劳裂纹扩展速率和疲劳门槛值的测定

疲劳裂纹在零件中形成后，继续循环加载，裂纹即逐渐扩展。当裂纹扩展到临界尺寸时，零件发生断裂。裂纹由初始尺寸扩展到临界尺寸所经历的加载循环数，即为裂纹扩展寿命。为了能精确地估算裂纹扩展寿命及延长裂纹扩展寿命，需要研究疲劳裂纹扩展的一般规律和影响因素，以及裂纹扩展速率表达式。

5.1　疲劳裂纹扩展的规律

测定裂纹扩展速率采用紧凑拉伸（CT）试件、中心裂纹 M（T）试件或三点弯曲试件，在固定的载荷 ΔF 和应力比 R 下进行。实验时每隔一定的加载循环数，测定裂纹长度 a，作出 $a-N$ 关系曲线，如图 5.7-28 所示。对 $a-N$ 曲线求导，即得裂纹扩展速率 $\mathrm{d}a/\mathrm{d}N$，也就是每循环一次裂纹扩展的距离。再将相应的裂纹长度，例如 a 和 ΔF（见图 5.7-28），代入应力强度因子表达式计算出应力强度因子幅 ΔK。最后绘制出 $\mathrm{d}a/\mathrm{d}N-\Delta K$ 关系曲线，即疲劳裂纹扩展速率曲线，如图 5.7-29 所示。测定裂纹扩展速率的方法见 GB/T 6398—2000。

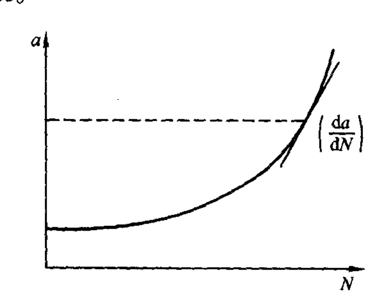


图 5.7-28　裂纹长度与加载循环数关系曲线

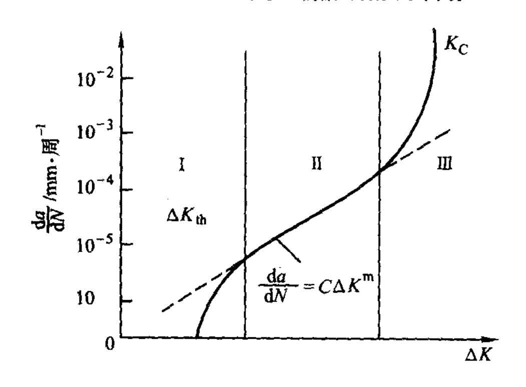


图 5.7-29　典型的疲劳裂纹扩展速率曲线

一条完整的疲劳裂纹扩展速率曲线可以分为三个区：Ⅰ区、Ⅱ区和Ⅲ区。在Ⅰ区，裂纹扩展速率随着 ΔK 的降低而迅速降低，以至 $\mathrm{d}a/\mathrm{d}N\to0$。与此相对应的 ΔK 值称为疲劳裂纹扩展门槛值，记为 ΔK_{th}。当 $\Delta K\leqslant\Delta K_{th}$ 时，$\mathrm{d}a/\mathrm{d}N=0$。这是裂纹扩展门槛值的物理定义或理论定义。实验测定的裂纹扩展门槛值常定义为：$\mathrm{d}a/\mathrm{d}N=(1\sim3)\times10^{-7}$ mm/周时的 ΔK 值。所以要注意裂纹扩展门槛值两种定义间的差别和数值上的差别。由于Ⅰ区接近于 ΔK_{th}，故又将Ⅰ区称为近门槛区。

Ⅱ区为中部区或稳态扩展区，对应于 $\mathrm{d}a/\mathrm{d}N>10^{-6}\sim10^{-3}$ mm/周。在Ⅱ区，裂纹扩展速率在 $\lg(\mathrm{d}a/\mathrm{d}N)-\lg\Delta K$ 双对数坐标上呈一直线。

Ⅲ区为裂纹快速扩展区，$\mathrm{d}a/\mathrm{d}N>10^{-3}\sim10^{-2}$ mm/周，并随着 ΔK 的增大而迅速升高。当 $K_{max}=\Delta K/(1-R)=K_{IC}$ 时，试件或零件断裂。

实验研究表明，在Ⅰ区和Ⅲ区，裂纹扩展速率受到材料的显微组织、应力比和环境等内外因素的影响；而在Ⅱ区，上述因素的影响相对地较小，见图 5.7-30、图 5.7-31。

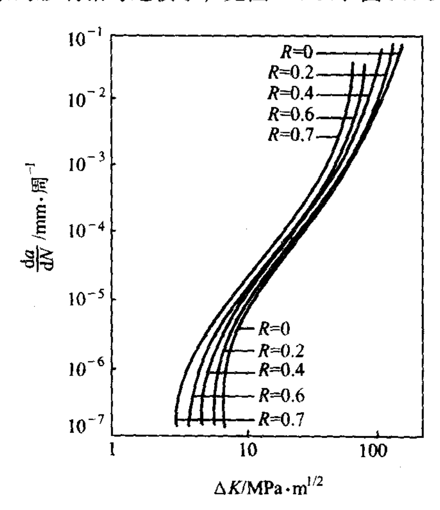


图 5.7-30　应力比对裂纹扩展速率的影响

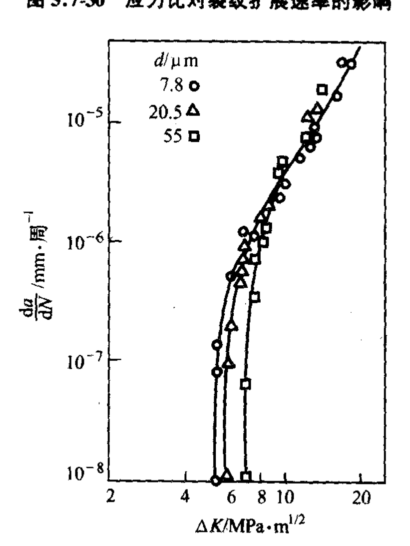


图 5.7-31　晶粒直径对低碳钢裂纹扩展速率的影响

5.2　疲劳裂纹扩展速率的测定方法

5.2.1　试样的制备

（1）试样的形状尺寸和数量

国家标准 GB/T 6398—2000《金属材料疲劳裂纹扩展速

率试验方法》规定，用于测试 da/dN 的标准试样有两种：紧凑拉伸试样（即 CT 试样）和中心裂纹拉伸试样（即 CCT 试样）。除此以外，也可以采用其他形式的试样，如标准单边缺口三点弯曲试样（即 SEB 试样）但必须要有标定好的应力强度因子表达式。

GB/T6398—2000 的 CT 试样和 $W \leqslant 75$ mm 的标准 CCT 试样分别见图 5.7-32 和图 5.7-33。

上述试样可根据需要选择，每次试验中每组的试样数量不得少于 3 根。

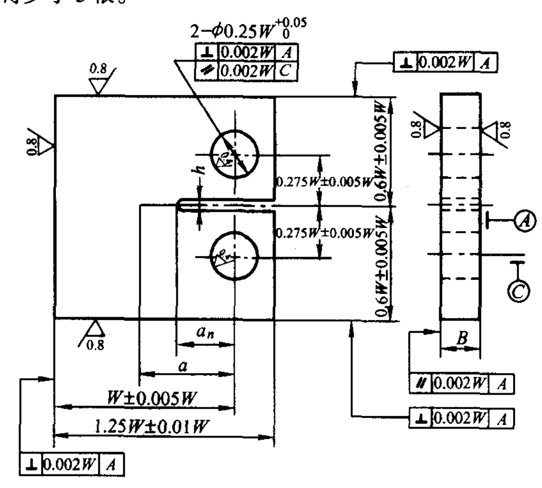


图 5.7-32 $\frac{da}{dN}$标准 CT 试样图

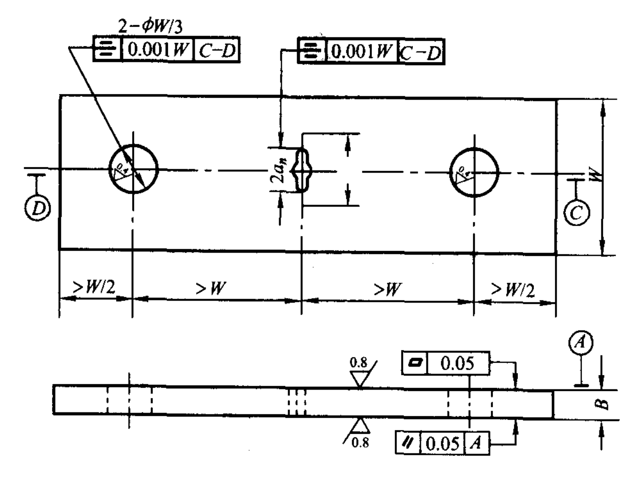


图 5.7-33 $w \leqslant 75$ mm 的标准 CCT 试样图

（2）预制疲劳裂纹

1）预制疲劳裂纹最后一级的最大载荷值，不得超过开始记录试验数据时的最大载荷值。

2）为了减少预制疲劳裂纹所用的时间，可以先用比较高的载荷使其产生裂纹，然后把较高的载荷分级降到试验载荷，但必须注意两点：每级下降率不得大于 20%；每一级应力下裂纹的扩展长度应不小于$\frac{3}{\pi}\left(\frac{K'_{\rm lmax}}{R_{\rm p0.2}}\right)^2$，其中 $K'_{\rm lmax}$ 为上一级载荷的最大应力强度因子值。

3）若 CT 试样前后表面裂纹长度测量值之差超过 0.25 B，或 MT 试样左右两侧裂纹长度测量值之差超过 0.025 W，则此预制裂纹试样无效。

5.2.2 试验方法和试验结果的处理

（1）试验方法

1）$a-N$ 曲线的测定　对选定的试样，在不同的疲劳应力下，测定一组 $a-N$ 曲线，即对应一定的循环次数 Ni，测量试样的 a_i，得到图 5.7-34 的曲线。

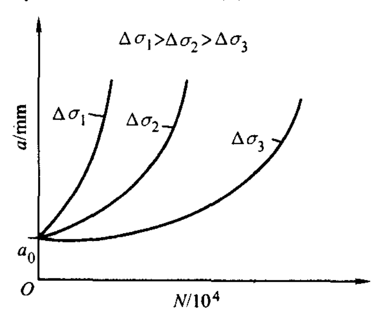


图 5.7-34 不同应力下的 $a-N$ 曲线

可用作图法或递推多项式得到不同 a_i 时的$\frac{da}{dN}$，而对应 a_i 的 ΔK，则可按下一节的计算得到。

2）ΔK 的计算式　对紧凑拉伸试样，即 CT 试样的 ΔK 式为

$$\Delta K=\frac{\Delta F}{BW^{1/2}}\times\frac{(2+\alpha)}{(1-\alpha)^{3/2}}(0.886+4.64\alpha-13.32\alpha^2+14.72\alpha^3-5.6\alpha^4) \tag{5.7-20}$$

式中 $\alpha=a/W$ 是量纲为 1 的裂纹长度。

（5.7-20）式对于 $\alpha/W \geqslant 0.2$ 是有效的。

中心裂纹拉伸试样，即 MT 试样的 ΔK 为

$$\Delta K=\frac{\Delta F}{B}\sqrt{\frac{\pi}{2W}\alpha\sec\frac{\pi}{2}\times\alpha} \tag{5.7-21}$$

式中，$\Delta F=\Delta F_{\max}-F_{\min}$（$R \geqslant 0$）；

$\Delta F=\Delta F_{\max}$（$R<0$）；

$\alpha=\frac{2a}{W}\leqslant 0.95$ 是无量纲的裂纹长度。

式（5.7-21）对于$\frac{2a}{W}\leqslant 0.95$ 是有效的。

在得到了一系列$\frac{da}{dN}$和 ΔK 的数据后，便可通过线性回归求得裂纹扩展速率$\frac{da}{dN}$的参数 C 和 n。

3）裂纹长度的测量方法　在材料的$\frac{da}{dN}$测试中，关键是要测得材料的 $a-N$ 曲线，即在某一循环次数 N_i 时，测得对应的裂纹长度 a_i。N_i 可以从试验机上的计数器读得，因此，如何测定对应于 N_i 的 a_i 就成了重要的环节。通常有两种办法：

① 直读法　直读法是最经典、最常用也最可靠的一种方法。它又可分两种办法，其一是用读数显微镜直接跟踪裂纹尖端，然后读取数值；另一办法则是在试样表面与裂纹扩展方向垂直地划上平行的刻线（可用平行线条的印章印上），间隔为 0.2 mm 或 0.5 mm 均可。观察裂纹尖端扩展了多少间隔便可读得数值。

② 柔度法　由于带裂纹的试样其无量纲的柔度$\frac{BE\Delta}{F}$（其中 Δ 为加载点的位移）与量纲为 1 的裂纹长度 a/W 存在着确定的函数关系，可以通过测带裂纹试样的柔度，反推出该试样的裂纹长度来。对于不同类型的试样，可以通过标定得到柔度的标定曲线。即用线切割方法，得到 $a/W=0.10$，0.15，0.20 等一系列值，并在试验机上作加载试验，记录载荷 - 位移曲线（一种 a/W 下记录 3 次，然后取平均数），据此可将测得的$\frac{BE\Delta}{F}$与 a/W 拟合成函数关系，也可列成表格以便于应用。

CT 试样柔度标定的结果列于表 5.7-5。注意，表中 Δ'系贴刀口（$Z=2$ mm）处的施力点位移值。



表 5.7-5　CT 试样的量纲为 1 的柔度 $\frac{BE\Delta'}{F}$

a/W	$W=40$	$W=70$	$W=144$	$W=190$
0.30	27.2	26.3	25.7	25.6
0.35	32.4	31.4	30.8	30.6
0.40	38.0	37.5	36.7	36.5
0.45	46.2	45.0	44.2	44.0
0.50	56.2	54.8	53.9	53.7
0.55	70.1	68.5	67.4	67.2
0.60	89.8	88.4	87.1	86.8
0.65	121.3	118.8	117.0	116.6
0.70	171.5	167.7	165.2	164.6

（2）试验结果的处理

$\frac{da}{dN}$试验结果的处理有两种方法，现分别介绍如下。

1）割线法　又名中值法，其做法是在记录的 $a-N$ 上任选一组 a_i 值，注意最好是等间距的。对每个 a_i 值取 $a_i\pm\frac{1}{2}\Delta a$，对应于（$a_i-\frac{1}{2}\Delta a$）和（$a_i+\frac{1}{2}\Delta a$）可以查得寿命值 N''_i 和 N'_i，于是可计算得到 $\frac{da}{dN}\big|_i=\frac{\Delta a}{\Delta N}=\frac{\Delta a}{N'_i-N''_i}$，这样便可以求得与一组 a_i 值相对应的 $\frac{da}{dN}\big|_i$ 值。

另一方面，可以根据试验所用的载荷得到 ΔF，和 a_i 一起代入相应试样的 ΔK 的计算公式中，则可得到对应于 $\frac{da}{dN}\big|_i$ 的 ΔK_i。把这一组对应的数据点画入双对数坐标中（纵坐标为 $\lg\frac{da}{dN}$，横坐标为 $\lg\Delta K$），则得图 5.7-35。

有了上述数据，便可用作图法或线性回归法求得裂纹扩展速率参数 C 和 n。

2）递推多项式法　可参考 GB/T 6398—2000 的附录部分。

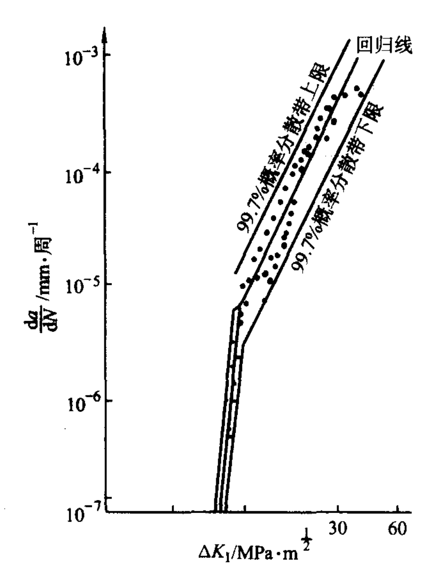


图 5.7-35　双对数坐标中的 $\frac{da}{dN}-\Delta K$ 数据

5.3　疲劳裂纹扩展门槛值的测定

5.3.1　研究和测定 ΔK_{th} 的目的

（1）疲劳裂纹扩展门槛值 ΔK_{th} 的定义

试验研究表明，带裂纹的试样或零件，当疲劳应力幅 $\Delta\sigma$ 逐渐减小时，其裂纹扩展速率 $\frac{da}{dN}$ 会变得越来越小，实际上就等于停止了扩展。描述含裂纹材料的这一特性的参量就被称为疲劳裂纹扩展的门槛值，记为 ΔK_{th}。

ΔK_{th} 的严格定义是：在疲劳试验中，疲劳裂纹扩展速率接近于零或裂纹停止扩展时所对应的裂纹尖端应力强度因子范围 ΔK_{th}，称为疲劳裂纹扩展的门槛值。

根据这一定义，在具体试验中是把疲劳裂纹扩展速率等于每周 10^{-7}mm 时所对应的应力强度因子范围值定为 ΔK_{th}，其单位是 MPa·m$^{1/2}$。

（2）测定 ΔK_{th} 的目的

ΔK_{th} 是材料的重要力学性能参数之一。在材料研究和实际应用中具有极为重要的意义。ΔK_{th} 实际上是代表了含裂纹材料在低 ΔK 作用下，抵抗疲劳裂纹扩展的能力。对零部件或结构在疲劳设计中的选材、无限寿命设计等都有重要的实用价值。而且它对在整理疲劳载荷谱时，如何舍弃小载荷具有重要的参考价值。

ΔK_{th} 这个指标在工程中有重要的应用，例如一旦通过探伤发现了零部件所含裂纹（缺陷）的部位和大小，就可以经过计算得出不致使裂纹扩展的应力幅 $\Delta\sigma$；反过来如果零部件的疲劳应力幅是已知的，则可以计算出不扩展裂纹长度的临界值（称裂纹容限），为产品的质量验收制订标准。因此，测定材料的 ΔK_{th} 已是材料断裂韧性测试中的一项重要任务。

（3）测定 ΔK_{th} 的原理

根据 ΔK_{th} 的定义，利用 $\frac{da}{dN}=10^{-7}$mm/次，便可找出对应的 ΔK_{th} 值。实际测试中，为了节省时间，一般是把循环次数 $N=10^6$ 次时，裂纹的扩展 $\Delta a\leqslant 0.1$ mm 所对应的 ΔK 作为材料的门槛值 ΔK_{th}。具体的测定方法可分为增 K 试验、降 K 试验和升降法测定 ΔK_{th} 3 种。下面先给出几个有关参量的定义，然后再解释这 3 类试验的原理。

1）相对的 K 梯度　它表示 K 随裂纹长度增加而变化的相对速率，其表达式为

$$C=\frac{1}{K}\frac{dK}{da}\tag{5.7-22}$$

式中 C 表示相对的 K 梯度，在固定载荷比下的试验中，C 可以表达成

$$C=\frac{1}{K}\frac{dK}{da}=\frac{1}{K_{max}}\frac{dK_{max}}{da}=\frac{1}{K_{min}}\frac{dK_{min}}{da}=\frac{1}{\Delta K}\frac{d\Delta K}{da}\tag{5.7-23}$$

2）降载百分比 R_1　在降载试验中，相邻两级载荷降低的百分比的表达式为

$$R_1=\frac{F_{i-1}-F_i}{F_{i-1}}\times 100\%\tag{5.7-24}$$

式中 F_{i-1} 和 F_i 为相邻两级载荷的值。

3 种测试 ΔK_{th} 方法的原理如下：

1）增 K 试验　试样所受的 K 值随裂纹长度的增加而增加的一种试验方法。此时，C 值为正。对于推荐的 CT 或 CCT 试样，在恒定的疲劳载荷下，由于裂纹的扩展导致 K 的增加，这时 C 值是变化的。

2）降 K 试验　试样裂纹尖端的 K 值随裂纹长度的增加而逐渐降低，这时 C 值为负。一般降 K 试验是通过逐级降低疲劳载荷来实现的。

3）升降法测 ΔK_{th}　与一般材料疲劳极限的升降法测定方法类似，利用多根试样，施加不同的 ΔK，然后以 $\frac{da}{dN}=10^{-7}$mm/次为准，超过 10^{-7}mm/次的，对下一根试样就降低一级 ΔK；不超过 10^{-7}mm/次的，对下一根试样就增加一级

ΔK。如此渐近，最后统计地求出 ΔK_{th}。

5.3.2 试验的准备

测定材料 ΔK_{th} 的试验准备工作，包括试样的类型、尺寸和加工要求，预制疲劳裂纹以及试验设备和仪器等，均与测定材料的$\frac{da}{dN}$时相同，因此，可参考5.2.1的相关内容。

5.3.3 测定 ΔK_{th} 的3种方法

(1) 降 K 试验法

降 K 法就是逐级降载法，在载荷比 $R=\frac{F_{min}}{F_{max}}$ 不变的情况下，用自动控制方式或人工控制方式来控制载荷，从而达到降 K 的目的。初始的应力强度因子范围 ΔK 可选择等于或大于预制疲劳裂纹时的 ΔK 值，以后要随着裂纹的扩展而连续地或分级地降载。在分级降载时，要使裂纹扩展增量 Δa 大于上一级 K_{max} 对应的塑性区尺寸 $2r_y$ 的2~3倍，一直试验到平均裂纹扩展速率$\frac{\Delta a}{\Delta N}$接近 10^{-7} mm/次时，降 K 试验结束。

在试验过程中，要记录每级载荷下的（即每级应力强度因子范围 ΔK 下的）终止裂纹长度 a 和对应的循环数 N。塑性区尺寸 r_y 的计算式为

$$r_y=\alpha\left(\frac{K_{max}}{R_{eL}}\right)^2 \qquad (5.7\text{-}25)$$

式中，α 为应力状态系数，当为平面应力时，$\alpha=\frac{1}{2\pi}$；当为平面应变时，$\alpha=\frac{1}{6\pi}$。

试验过程中的降载方法，可选择下列3种方法之一。

1）逐级降载法　每级载荷的下降率不超过10%，一般取5%~10%，但要保持 $R=\frac{F_{min}}{F_{max}}$ 不变。在每级载荷下，取 $\Delta a=0.25\sim0.50$ mm。这样一直继续到$\frac{\Delta a}{\Delta N}$接近 10^{-7} mm/次为止。

一种较简便的方法：每次降载率不超过10%，每级载荷作用下应使 $\Delta a\geqslant(4\sim6)\ r_y$，直至 ΔN 等于 10^6 次时，裂纹扩展增量 $\Delta a\leqslant0.10$ mm，或者 $\Delta N=5\times10^6$ 次时，$\Delta a\leqslant0.05$ mm 停止试验。记录最后两级开始时的裂纹长度 a_i 和 a_{i-1}，以及对应的载荷范围 ΔF_i 和 ΔF_{i-1}。这样就可以求得 ΔK_i 和 ΔK_{i-1}，即最后两级试验载荷下的应力强度因子范围。所要求的门槛值为

$$\Delta K_{th}=\frac{1}{2}\ (\Delta K_i+\Delta K_{i-1}) \qquad (5.7\text{-}26)$$

计算 ΔK 时的裂纹长度 a_i 和 a_{i-1} 应从试样断口上测得，即按下式计算

$$\bar{a}=\frac{1}{3}\ (a_2+a_3+a_4) \qquad (5.7\text{-}27)$$

式中，a_2，a_3 和 a_4 分别为沿试样厚度方向1/4B，1/2B 和3/4B 处测得的裂纹长度。逐级降载的级数按选择的裂纹长度间隔确定，见图5.7-36。

2）恒载 F 控制的 K 梯度法　其应力强度因子 K 的梯度如图5.7-36所示。在试验过程中相对 K 梯度 C 保持为常数，按下式控制降载量

$$\Delta K=\Delta K_0\,e^{C(a-a_0)} \qquad (5.7\text{-}28)$$

式中，ΔK_0 和 a_0 是降载开始时的初始应力强度因子范围和对应的裂纹长度。在每一级裂纹长度间隔内 ΔF 保持恒定。每级载荷的下降率不超过10%，在每级载荷作用下必须使 Δa 大于上一级 r_y 的4~6倍。为了保证试验结果的可靠性，推荐的相对 K 梯度 C 值范围是

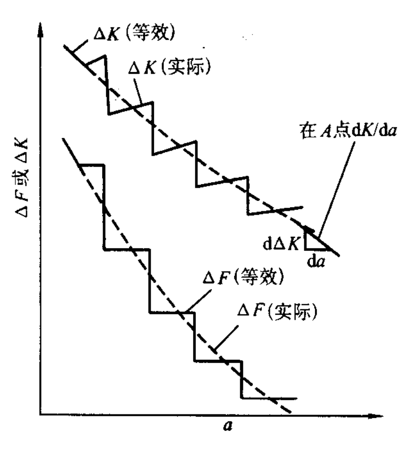


图5.7-36　恒载 F 控制 K 梯度法示意图

$$C=\frac{1}{K}\frac{dK}{da}=-0.05\sim-0.15\ \text{mm}^{-1} \qquad (5.7\text{-}29)$$

3）恒 K 控制的 K 梯度法　在试验过程中相对 K 梯度 C 值保持为常数。降载量的控制与恒载 F 控制的 K 梯度法相同。在每一级裂纹长度间隔内 ΔK 保持恒定。每级载荷的下降率不超过10%，在每级载荷作用下必须使 $\Delta a\geqslant(4\sim6)\ r_y$。为了确保试验结果的可靠性，推荐 C 值的取值范围是 $-0.05\sim-0.15$ mm^{-1}。

(2) 增 K 试验法

1）增 K 试验的目的　一是利用增 K 试验来补充降 K 试验中的数据点；二是用它来验证降 K 试验的结果。对于 $\lg\frac{da}{dN}-\lg\Delta K$ 曲线斜率较大的（例如大于30），即使采用很小的 K 梯度 C 值，也难得到5个以上的数据点时，可用增 K 试验来补充试验数据点。在对降 K 试验结果的可靠性有疑义时，可用增 K 试验来进行验证。当降 K 试验结束后，反过来进行增 K 试验，把这时获得的数据与降 K 试验结果比较，如果吻合较好，则认为降 K 试验结果有效。

2）增 K 试验的程序　在降 K 试验中获得$\frac{da}{dN}-\Delta K$ 数据后，欲进行增 K 试验，可参考降 K 试验的结果，把载荷提高到获得门槛值的前一级或较高一级载荷值，继续进行逐级升载的试验。每级载荷的裂纹扩展量作 Δa，载荷逐级增加后可得到相应的逐级载荷下的 Δa 值。对 Δa 的要求是 $\Delta a\leqslant0.0625/C$，建议每级升载不超过前级载荷的10%，或按式（5.7-28）要求增加，对 Δa 的要求与降 K 试验相同。

(3) 升降法测 ΔK_{th}

升降法的原理是在材料 ΔK_{th} 值的上下，选取不同的 ΔK 进行试验，观测其在某一 ΔK 下的$\frac{da}{dN}$是大于 10^{-7} mm/次还是小于 10^{-7} mm/次，如果大的话，则下一根试样的 ΔK 就降低一级再做试验；如果小的话，则下一根试样的 ΔK 就升高一级再做试验。利用试验中一对对相反结果的数据，来逼近材料的 ΔK_{th} 值。

设试样在 ΔK_i 下经过试验发现其$\frac{da}{dN}>10^{-7}$ mm/次，则降低一级 ΔK 在 ΔK_{i+1} 下继续进行试验，如果发现其$\frac{da}{dN}<10^{-7}$ mm/次，则把这一对数据叫做相反结果的对子，可以认为 ΔK_i 和 ΔK_{i+1} 的算术均值就是我们要找的材料的 ΔK_{th}。当然，一个对子的数据太少了，因此必须做若干个对子的数据，然后加以平均，来求得材料的 ΔK_{th}。

1）升降法的试验步骤

① 第一根试样所加的 ΔK 为 ΔK_1，其值要略大于估计的材料的门槛值 ΔK_{th}。在经过 2×10^6 次循环后，观测其 Δa 是否大于 0.2 mm，若大于 0.2 mm，则表示其 $\frac{\Delta a}{\Delta N}>10^{-7}$ mm/次，此时裂纹发生了扩展，反之若 $\Delta a<0.2$ mm，则裂纹没有扩展。假设第一根试样裂纹发生了扩展，在图 5.7-37 中得到了第 1 点，用符号"×"表示。

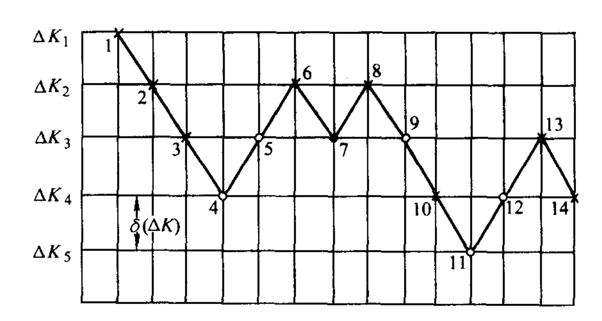


图 5.7-37 用升降法求 ΔK_{th} 的载荷升降图

② 由于第一根试样裂纹发生了扩展，所以第二根试样所加的 ΔK_2 就比 ΔK_1 降了一级，其级差为 δ（ΔK），简记为 δ。如果在第二根，第三根试样的试验中均发现 2×10^6 次循环后，其裂纹扩展量 $\Delta a>0.2$ mm，则进行第四根试样的试验。结果发现，在第四根试样的 ΔK_4 作用下，裂纹没有扩展，即经过 2×10^6 次循环后，其 $\Delta a<0.2$ mm，则在图 5.7-37 中得第 4 点用符号"。"标记之。

③ 第五根试样应在比 ΔK_4 高一级的应力下进行试验，即取 $\Delta K_5=\Delta K_3$，试验结果发现其裂纹没有扩展，因此第六根试样的 ΔK_6 又提高一级，即在 $\Delta K_6=\Delta K_2$ 下进行试验。

④ 根据上述升降原理，一直进行试验至 12～14 根试样为止，即能得到 6～7 个对子的数据，以便提高试验结果的精确度。

2）升降法的数据处理方法

① 第一对相反数据出现前的结果都应删去，如图 5.7-37 中的第 1 点和第 2 点应该取消。

② 由于第 13 根试样在 ΔK_3 作用下，当循环次数为 2×10^6 次时其 $\Delta a>0.2$ mm，裂纹产生了扩展，因此，第 14 根试样应在低一级的 ΔK_4 下进行试验。从图 5.7-37 可见，无论第 14 根试样的裂纹扩展与否，一定会存在这个数据点。因此，这根试样可以不做试验，而直接在数据处理时把它考虑进去。在图中用符号"×"作标记。

③ 由点 3 到点 14，共 12 个数据点，得到 6 个对子，取 6 个对子的平均值

$$\Delta K_{th}=\frac{\Delta K_2\times2+\Delta K_3\times5+\Delta K_4\times4+\Delta K_5\times1}{12}$$

或写成

$$\Delta K_{th}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\Delta K_i \tag{5.7-30}$$

其标准差可按下式计算

$$S_{\Delta K_{th}}=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{m}\Delta K_i^2-\frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n}\Delta K_i\right)^2}{n-1}} \tag{5.7-31}$$

3）升降法试验的注意事项

① 试验中可把 ΔK 分成 4～5 级，其级差 δ（ΔK）不宜选得过大或过小，适宜的级差 δ 为 ΔK_{th} 的 5%左右。

② 试验中循环次数 ΔN 的选取应根据材料的性能而定，对于组织均匀、性能稳定的材料，其 $\Delta N=2\times10^6$ 次是可以的，而对于组织不均匀、性能不稳定的，则 ΔN 必须提高，可选择（4～6）$\times10^6$ 次，这时观测其 Δa 是否大于 0.4～0.6 mm，以判断其是否扩展。

6 其他疲劳试验方法

疲劳试验通常是使试样表面与周围大气接触，施加循环拉压或弯曲载荷并在室温下进行的。但在工程实践中，往往要求部件在高于或低于室温下工作，或要求在腐蚀环境中工作，或受载方式不是拉-压和弯曲而是接触滚动等。在腐蚀疲劳中，由于环境介质和循环应力同时作用，会大大降低材料和零部件的疲劳强度。一般说来，在腐蚀疲劳中遇到的问题要比常规疲劳遇到的问题复杂得多，这是因为除力学、冶金等因素外，还要涉及化学和电化学方面的影响因素。在高温下，由于蠕变、疲劳和环境之间的相互作用，一般金属在空气介质中的抗疲劳性能随温度的升高而降低。在低温下，随着温度降低到室温以下，大多数金属材料的疲劳强度获得提高。因此，根据室温的疲劳性能数据所作的设计，用于低温时虽偏于安全，但必须考虑在所加载荷下是否易发生脆性断裂。两物体间的相对滚动产生的接触疲劳会使表层剥落，造成失效。总之，各种环境对疲劳会产生不同的影响，出现各种不同的失效方式，于是便形成了材料疲劳性能的各个试验研究领域。

6.1 热疲劳试验

许多机件如锅炉、蒸汽和燃气轮机中的某些零部件（涡轮盘、叶片等）及轧辊、热锻模等，在反复加热和冷却的温度循环下，其内部产生较大的热应力，零部件在循环热应力的作用下产生的疲劳失效称为热疲劳。热疲劳与高温疲劳的区别在于，高温疲劳过程中温度是恒定的，而热疲劳时既有温度变动又有热应力的作用，因此，热疲劳所引起的损伤过程要比高温疲劳更复杂些。首先，由于温度交变的作用，除产生热应力外，还导致材料内部组织和性能变化；其次，热疲劳时温度分布是不均匀的，在温度梯度最大处造成塑性应变集中，形成三维应力状态，降低塑性。这些对热疲劳抗力都是不利的。因此，材料的热疲劳强度比相同温度下的高温疲劳强度低。

6.1.1 热疲劳的应力-应变曲线

热疲劳可以看作温度周期变化下的低周疲劳，其塑性应变幅和热应力循环周次的关系也符合曼森-柯芬关系式，即

$$\Delta\epsilon_p N^{\alpha}=C \tag{5.7-32}$$

式中，α 为热疲劳塑性指数，一般取值为 0.3～0.8，平均值为 0.5；C 为热疲劳塑性系数，其值随平均温度 $t_m=\frac{t_1+t_2}{2}$ 的提高而减小。

热疲劳过程中材料的应力-应变关系也可用滞后环来表征。其应力-应变曲线与试样的约束条件有很大关系。若将约束条件视为一个具有弹簧常数 K 的弹簧，当 $K=\infty$ 时，则为刚性约束状态。图 5.7-38 为试样在温度 t_1 和 t_2（$t_1<t_2$）反复加热和冷却时的应力-应变曲线，其 $K=\infty$。

图 5.7-38 示出了有松弛影响的应力-应变曲线。当 t_1 加热到 t_2 时，最初沿 oa 线产生弹塑性变形，达 a 点并保持一段时间后，发生应力松弛从而移到 b 点，当温度从 t_2 冷却到 t_1 时，应力-应变沿 bc 线变化，这样依次往返，形成一定形状的滞后回线。

若设试样的长度为 L，截面积为 S，材料的热膨胀系数为 α，则试样总应变为

$$\Delta\epsilon_t=-\frac{\sigma S}{KL}-\alpha\ (t_2-t_1) \tag{5.7-33}$$

式中，$\frac{\sigma S}{KL}$ 为弹性变形，%；α（t_2-t_1）为热膨胀变形，%。

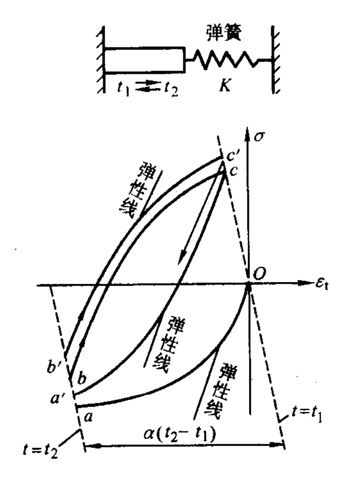


图 5.7-38 温度循环下的应力-应变曲线

图 5.7-38 中的 Oc 线与纵坐标轴的夹角取决于约束弹性常数的大小，弹性常数增大，变形的约束度增加，则在相同的温度循环下，产生的应力或应变也大。热疲劳滞后回线见图 5.7-39。

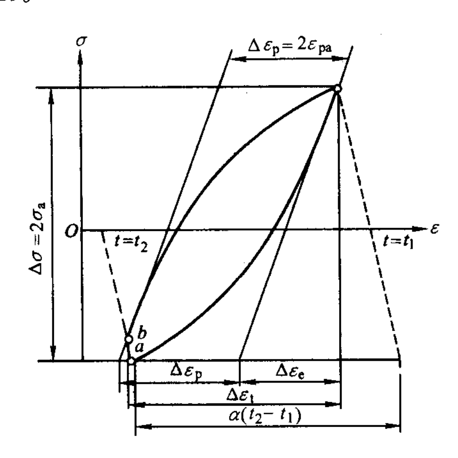


图 5.7-39 热疲劳滞后回线

6.1.2 试验方法

热疲劳试验可分为实物模拟试验和试样试验。后者按试验条件的不同又可分为外约束型试验、内约束型试验和热-机械疲劳试验。其中热-机械疲劳试验是近来普遍使用的一种试验方法。它可以根据试验要求进行任意相位的热疲劳试验。

热疲劳试样有圆柱形和管形两种，见图 5.7-40。其直径大小主要根据试验机容量及与高频感应加热线圈的匹配来确定。对于强度较高的材料，直径可取小一些，但一般不宜小于 8 mm，以避免试样在高温下弯曲。

图 5.7-40（c）为管形试样，主要用于测定管材构件的热疲劳性能。由于该试样为薄壁状（一般取试样平行部分壁厚为 1.5 mm），所以径向温差较小，更符合单轴应力状态的要求，可酌情选用。

热疲劳试验可在热-机械疲劳试验机上进行。图 5.7-41 为电液伺服式高频加热热疲劳试验机的结构示意图。它主要由循环载荷加载装置、加热冷却装置，变形测量和记录装置组成。加热方式主要有直接通电加热和感应加热两种。加热速率应小于 20℃/s，上限温度的控制精度在 ±1% 以下。冷却方式有液体冷却和吹气冷却两种。通常采用压缩空气吹冷，冷却速率应小于 20℃/s。

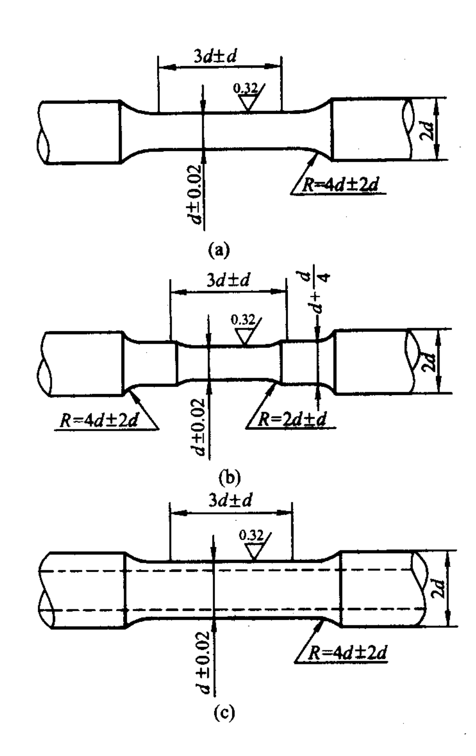


图 5.7-40 热疲劳试样

加热和冷却装置应确保试样在升温和降温循环过程中，使整个试样标距范围内均匀地加热和冷却，其轴向和周向表面温差在 ±10℃以内。

应选用适合长时间动态测量和控制的应变引伸计，引伸计适用的交变频率不超过 0.3 Hz。其测量精度应小于试验时应变范围的 ±2%。试验前，引伸计应进行标定。

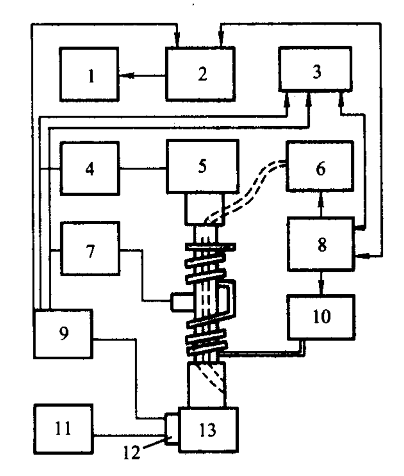


图 5.7-41 电液伺服高频加热热疲劳试验机结构示意图

1—计数器；2—函数发生器；3—记录仪；4—载荷放大器；5—载荷传感器；6—冷却气体源；7—变形放大器；8—温度给定器；9—控制器单元；10—高频电源；11—液压源；12—伺服阀；13—激振器

试验条件如下：

1）根据试验要求，确定相位关系和应变比（应力比）。

2）在试验过程中，所有试验都应以相同的半循环（拉伸或压缩）开始。

3）应变范围的确定。在试验温度 T 时，应变 $\varepsilon(T)$ 按式（5.7-34）计算。

$$\varepsilon(T)=\frac{L(T)-L_t(T)}{L_0} \qquad (5.7\text{-}34)$$



式中，$L(T)$ 为在温度 T 时标距长度，mm；$L_f(T)$ 为无约束状态下，在温度 T 时的标距长度，mm；L_0 为试样原始标距长度，mm。

在有温度和应变（或应力）相位差变化的情况下，一个循环中的应变范围按式（5.7-35）计算。

$$\Delta\varepsilon(T)=\varepsilon(T_{max})-\varepsilon(T_{min}) \quad (5.7\text{-}35)$$

式中，$\varepsilon(T_{max})$，(T_{min}) 为上下限温度时的应变值。

4）失效的确定　根据试验目的和所试材料特性确定失效标准。对于应变控制试验，当试样断裂或稳定拉伸载荷下降 1/4 时，则认为失效。对于应力控制试验，以试样断裂时的应力循环数作为失效循环周次。

5）试样数量　金属或合金的对比试验，应不少于 3 根试样。测定 $\Delta\varepsilon_t/2$（$\Delta\sigma/2$）$-2N_f$ 曲线，一般需 6～10 根试样，选取几个应力或应变点，分别测定其失效循环周次。

6.2　腐蚀疲劳试验

腐蚀介质和循环应力共同作用，能大大降低金属的疲劳强度。腐蚀介质和循环应力先后作用产生的疲劳破坏现象通常称为预腐蚀疲劳。预腐蚀疲劳对金属疲劳强度的影响程度取决于材料和腐蚀介质的性质以及试样在腐蚀介质中浸泡时间的长短；而腐蚀疲劳是指金属在腐蚀介质与循环应力同时作用产生的疲劳破坏现象。在腐蚀疲劳过程中，循环应力增强了介质的腐蚀作用，而腐蚀介质作用又加速了循环应力下的疲劳破坏。

对于腐蚀疲劳，按腐蚀介质的状态和性质可分为气相疲劳和水介质疲劳。严格说来，空气本身就是腐蚀介质，只有在真空中的疲劳才是纯疲劳。在不同环境条件下的疲劳性能见图 5.7-42。从图中可以看出，在短寿命区，不同环境中的 S-N 曲线几乎汇交于一点，这说明在该区域腐蚀的影响逐渐减弱。这是在短寿命下没有充分的时间让腐蚀介质起作用的缘故。

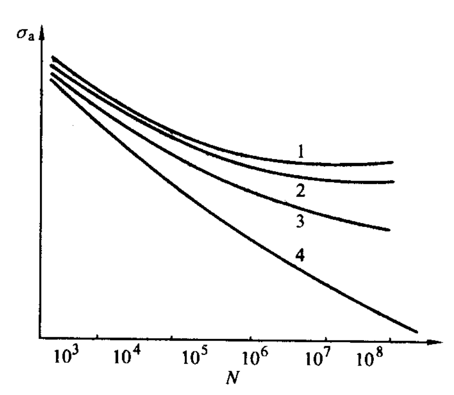


图 5.7-42　在不同环境条件下的 S-N 曲线
1—真空；2—空气；3—预腐蚀疲劳；4—腐蚀疲劳

金属材料的腐蚀疲劳强度也取决于介质的作用方式。例如，将试样浸泡在介质溶液中或连续喷淋时，其腐蚀疲劳强度要比受到喷水、滴水、间歇喷淋或浸泡在不断充气的水中时来得高，见图 5.7-43。这是因为氧气与腐蚀疲劳过程中形成的氧化膜起作用而使金属的腐蚀疲劳强度降低。腐蚀介质温度、浓度及循环应力频率等对腐蚀疲劳都有很大的影响。

腐蚀疲劳与一般疲劳不同之处是：S-N 曲线没有明显的水平段，即不存在无限寿命的疲劳极限；条件腐蚀疲劳极限与静强度不存在同步关系；对加载频率有强烈的频率效应；腐蚀疲劳断口常以多源、沿晶断裂、齿状为特征。

腐蚀疲劳试验可在专用的腐蚀疲劳试验机上或一般疲劳试验机配备环境槽和试验必需的辅助系统所组成的腐蚀装置

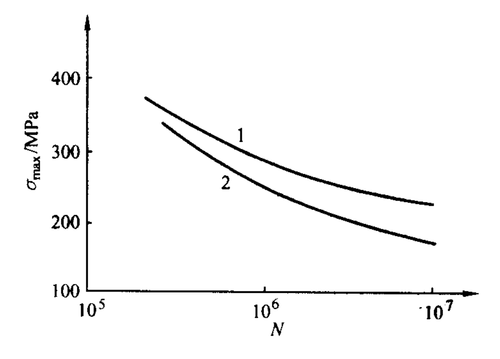


图 5.7-43　NaCl（30g·L⁻¹）水溶液作用方式对 2Cr13 钢疲劳性能的影响
1—连续喷淋；2—间歇喷淋

上进行。腐蚀装置应在试验条件下化学特性好，环境槽应有足够的体积，环境槽体积与被浸表面积之比应不小于 20 mL·cm⁻²。环境成分、环境含氧量、pH 值及环境温度等参数应根据试验目的确定，在试验过程中，应予以严格控制。

腐蚀疲劳试验通常测定条件腐蚀疲劳极限和 S-N 曲线。其试验方法及数据处理方法与室温疲劳相同。但仅需测定中值腐蚀疲劳强度或条件腐蚀疲劳极限时，可采用下述方法：试验时，第一根样的应力水平应选择略高于预计的中值腐蚀疲劳强度，试验一般在 3～5 级的应力水平下进行，应力增量约取预计中值腐蚀疲劳强度的 3%～5%。每级应力水平下一般试验两个以上的试样。试验顺序见图 5.7-44。试验结果的处理方法说明如下：

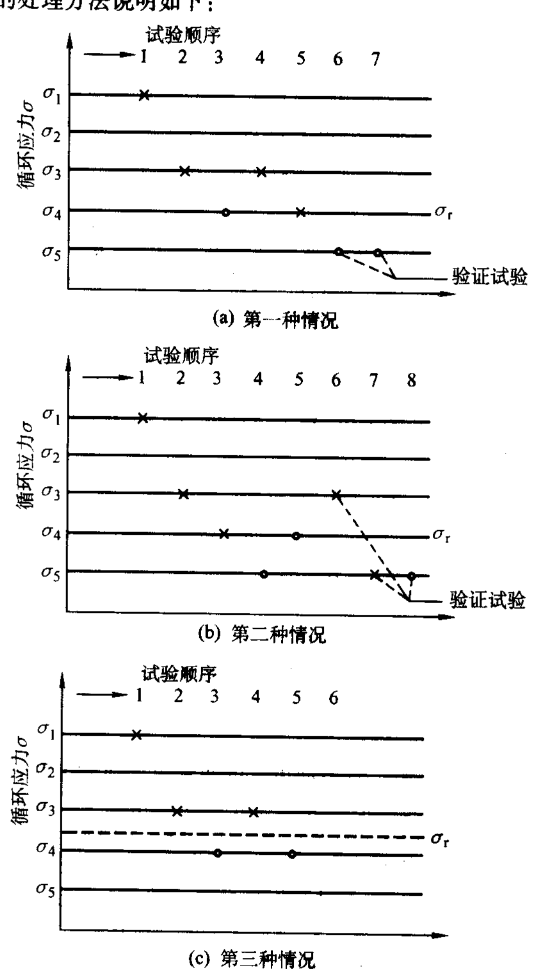


图 5.7-44　测定条件腐蚀疲劳极限的试验顺序

1）在某一应力水平下，半数试样试验至指定循环周次 N_0 通过，但在低一级的应力水平下，试验至 N_0 次循环通过的试样必须超过半数。则该应力值即为材料的条件腐蚀疲劳极限或中值腐蚀疲劳强度，见图5.7-44a，b。

2）在某一应力水平下，超过半数的试样在未达到 N_0 次循环破坏，而在低一级的应力水平下，试样试验至 N_0 次循环全部通过，则上述两级应力水平的平均值即为材料的条件腐蚀疲劳极限，见图5.7-44c。

6.3　接触疲劳试验

接触疲劳试验是一种模拟轴承、齿轮、刨箍等滚动接触零件工况的失效试验。它是材料在循环接触应力作用下，产生局部永久性累积损伤，经过一定循环周次后，接触表面发生麻点、浅层或深层剥落的过程。是工程疲劳中一种独特的类型。

接触疲劳试样有点接触和线接触两种，可根据试验目的和试验机类型选用。其相应的最大接触应力分别由式（5.7-36）和式（5.7-37）计算。

点接触时

$$\sigma_{max} = \frac{1}{\pi\alpha\beta}\sqrt[3]{\frac{3}{2}\times\frac{F(\sum\rho)^2}{\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1}+\frac{1-\mu_2^2}{E_2}\right)^2}} \quad (5.7\text{-}36)$$

线接触时

$$\sigma_{max} = \sqrt{\frac{F\sum\rho}{\pi L\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1}+\frac{1-\mu_2^2}{E_2}\right)}} \quad (5.7\text{-}37)$$

式中，F 为试验力，N；α，β 为点接触变形系数；μ_1，μ_2 为试样和陪试样的泊松比；E_1，E_2 为试样和陪试样的弹性模量，MPa；L 为试样线接触长度，mm；ρ 为试样与陪试样接触处的主曲率，mm^{-1}；$\sum\rho$ 为试样和陪试样主曲率之和，mm^{-1}。

$$\sum\rho = \rho_{11}+\rho_{12}+\rho_{21}+\rho_{22} = \frac{1}{R_{11}}+\frac{1}{R_{12}}+\frac{1}{R_{21}}+\frac{1}{R_{22}}$$

式中，R_{11}、R_{21} 分别为试样、陪试样垂直于滚动方向的曲率半径；R_{12}，R_{22} 分别为试样、陪试样沿滚动方向的曲率半径。

如果试样和陪试样均为钢时，泊松比 μ 和弹性模量 E 分别取0.3和 2.06×10^5 MPa。这时由式（5.7-38）、式（5.7-39）得

点接触　$$\sigma_{max} = \frac{852.6}{\pi\alpha\beta}\sqrt[3]{F(\sum\rho)^2} \quad (5.7\text{-}38)$$

线接触　$$\sigma_{max} = 189.8\sqrt{\frac{F\sum\rho}{L}} \quad (5.7\text{-}39)$$

6.3.1　试验方法

接触疲劳试验主要测定材料的接触疲劳极限 σ_R 和 S-N 曲线。S-N 曲线的试验方法与高周疲劳试验中的成组试验法相似，其试验要点说明如下。

（1）参数的选择

1）油膜参数　若传动齿轮的两轮齿之间或滚动轴承的滚珠与座圈之间能形成弹性流体动压润滑（简称弹流）油膜，则两接触面之间的最大单位压力将大大降低，使接触疲劳寿命提高。弹流油膜状态用油膜参数 λ 来表征。当 $\lambda\geqslant3$ 时为全弹流，当 $\lambda<3$ 时为部分弹流。对于大多数工业传动齿轮和滚动轴承，当 $\lambda>1.5$ 处于部分弹流状态；当 $\lambda>3$ 时疲劳寿命几乎与油膜厚度无关；当 $\lambda<1.0$ 时即进入边界润滑状态。

试验时，油膜参数应根据试验目的确定，对于材料对比试验，通常取油膜参数 $\lambda>1.8$，使试样工作表面处于部分弹流或接近弹流润滑状态。

点接触和线接触的油膜参数分别由式（5.7-40）、式（5.7-41）计算

$$\lambda = 2.04\ (\Phi\eta_0 B\upsilon)^{0.74} R^{0.407}\frac{\left(\frac{E'}{F}\right)^{0.074}}{R_a} \quad (5.7\text{-}40)$$

$$\lambda = 2.65\ (\eta_0\upsilon)^{0.7} B^{0.54} R^{0.43} E'^{-0.03}\frac{\left(\frac{L}{F}\right)^{0.13}}{R_a} \quad (5.7\text{-}41)$$

式中，R_a 为试样表面综合粗糙度，μm，$R_a=\sqrt{R_{a1}^2+R_{a2}^2}$，$R_{a1}$、$R_{a2}$ 分别为试样和陪试样表面粗糙度；Φ 为漏泄修正系数，$\Phi=\left(1+\frac{2R_x}{3R_y}\right)^{-1}$；$R_x=\left(\frac{1}{R_{1x}}+\frac{1}{R_{2x}}\right)^{-1}$，$R_y=\left(\frac{1}{R_{1y}}+\frac{1}{R_{2y}}\right)^{-1}$，$R_x$，$R_y$ 分别为试样和陪试样垂直于与沿滚动方向的当量曲率半径；R_{1x}、R_{2x} 分别为试样和陪试样垂直于滚动方向的曲率半径；R_{1y}、R_{2y} 分别为试样和陪试样沿滚动方向的曲率半径；η_0 为大气压下润滑油的黏度（$N\cdot s\cdot mm^{-2}$）；B 为压力系数（$mm^2\cdot N^{-1}$）；υ 为当量滚动速度，$mm\cdot s^{-1}$，$\upsilon=\frac{\upsilon_1+\upsilon_2}{2}$，$\upsilon_1$、$\upsilon_2$ 分别为试样和陪试样的滚动速度；R 为试样与陪试样的综合曲率半径，mm，$R=\left(\frac{1}{R_{1x}}+\frac{1}{R_{2x}}+\frac{1}{R_{1y}}+\frac{1}{R_{2y}}\right)^{-1}$；$F$ 为施加于试样上的径向载荷，N；E' 为试样与陪试样的综合当量弹性模量，$N\cdot mm^{-1}$，$E'=2\left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1}+\frac{1-\mu_2^2}{E_2}\right)^{-1}$；$L$ 为试样接触长度，mm。

2）滑差率　试验过程中，试样与陪试样之间除作相对滚动外，还附有相对滑动，称为相对滑差。不同滑差率对接触疲劳寿命影响很大。对于模拟滚动轴承的试验，选用5%的滑差率为宜；对于模拟齿轮等的试验，一般选用10%～20%左右的滑差率。

3）试验转速　试验时，试验机主轴的转速应根据试验载荷和试样的滑差率来选择，高载荷大滑差率可选择1 500～2 000 $r\cdot min^{-1}$；低载荷小滑差率可选择2 000～3 000 $r\cdot min^{-1}$；对于对比试验，当取滑差5%时，转速可选择3 000 $r\cdot min^{-1}$；如滑差率为15%左右可选择2 000 $r\cdot min^{-1}$。

（2）成组试验法

在测定 S-N 曲线时，通常采用成组试验法，即在每级应力水平下试验一组试样。应力水平一般取4～5级。每级应力水平下的最少试样数根据试验目的确定。在测定 S-N 线时，一般每级应力水平下的有效试样数不少于16个。

（3）中值接触疲劳强度的测定

在测定材料的中值接触疲劳强度或接触疲劳极限时，一般在3～5级应力水平下进行，应力增量约取预计接触疲劳极限的3%～5%左右。每级应力水平下一般试验两个以上试样。循环基数 N_0 应根据材料和使用要求确定，通常取 $N_0=10^7$ 周次。

（4）疲劳失效的判别

对于深层剥落，当剥落面积大于或等于3 mm^2 时，或麻点剥落（集中区），在10 mm^2 面积内出现麻点达15%的损伤时，均判为疲劳失效。特殊试验的疲劳失效判别标准，可根据试验目的或有关协议确定。

6.3.2　数据处理

（1）P-N 曲线的绘制

接触疲劳试验数据处理采用两参数威布尔分布函数。假定在某一应力水平下，试样受载循环次数小于或等于 N 而破坏的概率为 P（N），其表达式为



$$P(N)=1-\exp\left[-\left(\frac{N}{V_a}\right)^b\right] \tag{5.7-42}$$

式中，b 为威布尔分布的斜率参数；V_a 为威布尔分布的特征参数。

1）参数估计的图解法

① 制作概率坐标纸　将式（5.7-42）变换成直线关系式

$$\lg\left[\lg\frac{1}{1-P(N)}\right]=b(\lg N-\lg V_a)-0.362\ 22 \tag{5.7-43}$$

当 $N=V_a$ 时，则由式（5.7-43）得 $P(N)=63.2\%$。在双对数坐标纸上取 N 为横坐标，$P(N)$ 为纵坐标，并使破坏概率 $P(N)$ 在垂直方向对数刻度上的位置与 $\lg\frac{1}{1-P(N)}$ 之值相对应，见表 5.7-6，即可制成概率坐标纸。

② 作 $P-N$ 直线　将试验所得的某一应力水平下的 n 个疲劳寿命，按其大小由小到大顺序排列 $N_1\leqslant N_2\leqslant N_3\leqslant\cdots\leqslant N_i\leqslant\cdots N_n$

由于累积失效概率 $P(N_i)$ 的数学期望不依赖于母体 N 的分布形式，故其表达式为

$$P(N_i)=\frac{i}{n+1} \tag{5.7-44}$$

表 5.7-6　与破坏概率对应的坐标位置

$P(N)$/%	$\lg\frac{1}{1-P(N)}$	$P(N)$/%	$\lg\frac{1}{1-P(N)}$	$P(N)$/%	$\lg\frac{1}{1-P(N)}$	$P(N)$/%	$\lg\frac{1}{1-P(N)}$
1	0.004 4	24	0.119 2	52	0.318 8	78	0.657 6
2	0.008 8	25	0.124 9	54	0.337 2	80	0.699 0
3	0.013 2	26	0.130 8	55	0.346 8	82	0.744 7
4	0.017 7	28	0.142 7	56	0.356 5	84	0.795 9
5	0.022 3	30	0.154 9	58	0.376 8	85	0.823 9
6	0.026 9	32	0.167 5	60	0.397 9	86	0.853 9
7	0.031 5	34	0.180 5	62	0.420 2	88	0.920 8
8	0.036 2	35	0.187 1	63.2	0.434 1	90	1.000
9	0.041 0	36	0.193 8	64	0.443 7	92	1.097
10	0.045 8	38	0.207 6	65	0.455 9	94	1.222
12	0.055 5	40	0.221 8	66	0.468 5	95	1.303
14	0.065 5	42	0.236 6	68	0.494 9	96	1.398
15	0.070 6	44	0.251 8	70	0.522 9	98	1.699
16	0.075 7	45	0.259 6	72	0.552 8	99	2.000
18	0.086 2	46	0.267 6	74	0.585 0		
20	0.096 9	48	0.284 0	75	0.602 1		
22	0.107 9	50	0.301 0	76	0.619 8		

在概率坐标纸上以 N_i 为横坐标，$P(N_i)$ 为纵坐标，可得 n 个试验点。按照威布尔分布的假定，这些点位于某一直线附近，然后用最小二乘法即可求出该直线，见图 5.7-45。

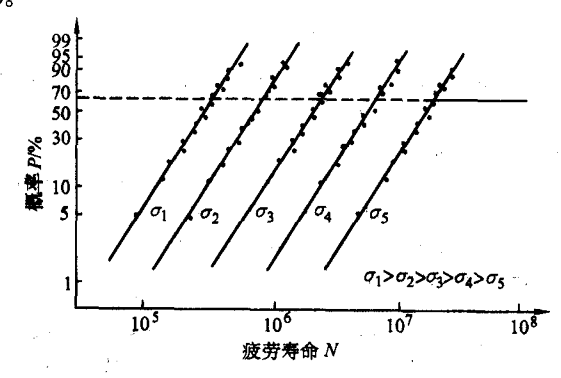


图 5.7-45　$P-N$ 曲线

③ 参数的确定　$P-N$ 直线与横坐标的夹角 θ 之正切值为 b。直线与 $P(N)=63.2\%$ 的交点的横坐标对应的疲劳寿命即为 V_a。用同样的方法可求得任一破坏概率的安全寿命。

2）参数估计分析法　参数估计的图解法是一种既简便又直观的方法，但它的精确度略低，为了弥补这一不足，引进了参数估计的分析法。两参数威布尔分布中参数 b 和 V_a 的估计方法很多，目前较常用的是最大似然（ML）法和最佳线性不变估计（BLIE）法。

① 最大似然法　参数 b、V_a 的计算公式为

$$\left.\begin{aligned}&\frac{\sum_{i=1}^{n}N_i^b\lg N_i}{\sum_{i=1}^{n}N_i^b}-\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\lg N_i-\frac{0.434\ 29}{b}=0\\&V_a=\left[\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}N_i^b\right]^{\frac{1}{b}}\end{aligned}\right\} \tag{5.7-45}$$

式中，N_i 为第 i 个试样的疲劳寿命；n 为试样数。

斜率参数 b 的最大似然估计值应按式（5.7-46）进行修正偏差，其修偏系数 g 由附表查得。

$$\tilde{b}=g\hat{b} \tag{5.7-46}$$

式中，$\hat{b}$ 为修偏前斜率参数的估计值。

② 最佳线性不变估计法。参数 b、V_a 的计算公式为

$$\left.\begin{aligned} b &= \left[2.302\,6\sum_{i=1}^{n} C_1(n,r,i)\lg N_i\right]^{-1} \\ \lg V_{\mathrm{a}} &= \sum_{i=1}^{n} D_1(n,r,i)\lg N_i \end{aligned}\right\} \qquad (5.7\text{-}47)$$

式中，r 为破坏试样数；C_1、D_1 为最佳线性不变估计系数。

对于接触疲劳试验数据处理，常同时采用图解法和分析法。其步骤为：

a) 按式（5.7-45）或式（5.7-47）计算参数 b、v_{a}。

b) 根据 b、V_{a} 在概率坐标纸上绘制理论的 P-N 直线。

c) 将理论直线与 n 个试验点相比较，以检验疲劳数据是否符合威布尔分布和计算过程的正确性。

d) 由理论直线或式（5.7-42）求出任一破坏率的安全寿命。

(2) $P-S-N$ 曲线的绘制

$P-S-N$ 曲线指的是具有某一破坏概率 P（N）的 $S-N$ 曲线。经大量的试验研究证明，接触疲劳的 $S-N$ 曲线服从下列关系式

$$\delta^m N = C \qquad (5.7\text{-}48)$$

式中，C、m 为待定常数，与材料性质、试样形式和加载方式等有关，由试验确定。

将式（5.7-48）变换为直线方程

$$\lg\sigma = -\frac{1}{m}\lg N + \frac{1}{m}\lg C \qquad (5.7\text{-}49)$$

令 $x = \lg N$，$y = \lg\sigma$，$B = \dfrac{1}{m}\lg C$，$A = -\dfrac{1}{m}$，则上式成为

$$y = Ax + B \qquad (5.7\text{-}50)$$

根据上面求得的各应力水平下的某一破坏概率 P（N）的安全寿命 N_i，得到 n 组数据（x_i，y_i）。用最小二乘法确定常数 A、B。

$$\left.\begin{aligned} A &= \frac{\sum\limits_{i=1}^{n} x_i y_i - \frac{1}{n}\sum\limits_{i=1}^{n} x_i \sum\limits_{i=1}^{n} y_i}{\sum\limits_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}\left(\sum\limits_{i=1}^{n} x_i\right)^2} \\ B &= \frac{1}{n}\left(\sum_{i=1}^{n} y_i - A\sum_{i=1}^{n} x_i\right) \end{aligned}\right\} \qquad (5.7\text{-}51)$$

由 A、B 可以得出：$m = \dfrac{1}{A}$，$\lg C = -\dfrac{B}{A}$。分别对各种破坏概率求出相应的 C、m 值，然后按式（5.7-48）绘制出一组完整的 $P-S-N$ 曲线，见图 5.7-46。

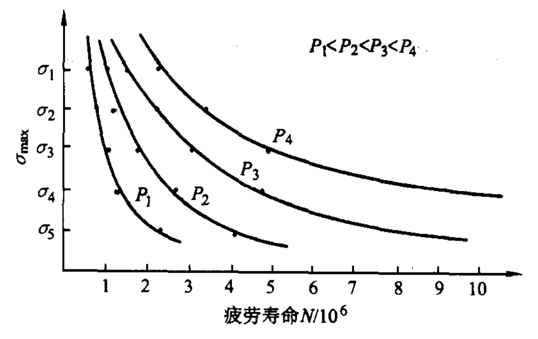


图 5.7-46 $P-S-N$ 曲线

6.4 高温疲劳试验

材料或零部件在高温和循环应力作用下发生的破坏现象称为高温疲劳。通常把温度高于材料的蠕变温度（蠕变温度约等于 0.3～0.5T_m，其中 T_m 为热力学温度表示的熔点温度）或高于再结晶温度时发生的疲劳现象叫做高温疲劳。而高于室温，但低于蠕变温度时发生的疲劳现象叫做中温疲劳。在中温疲劳中，金属材料的疲劳强度一般比室温有所降低，但降低不多。高于蠕变温度以后，疲劳强度急剧下降，这是因为试样已处于疲劳－蠕变交互作用的缘故。

在高温下，金属材料的 $S-N$ 曲线不出现水平部分，疲劳强度随破坏前循环周次的增加而不断下降，见图 5.7-47 和图 5.7-48。因此，10^7 次循环可能是求长寿命疲劳强度而选取的一个合理值。在 GB 2107—1980《金属高温旋转弯曲疲劳试验方法》中规定：测定条件疲劳极限时，取循环基数 $N_0 \geqslant 10^7$。

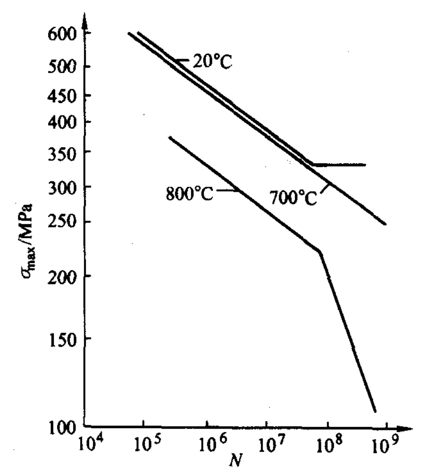


图 5.7-47 GH32 型合金在不同温度下的 $S-N$ 曲线

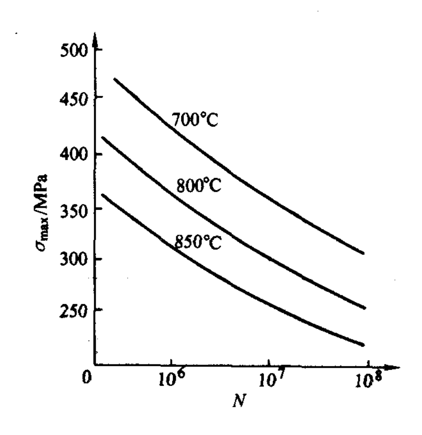


图 5.7-48 GH37 合金高温 $S-N$ 曲线

高温疲劳试验一般是测定材料在高温下的条件疲劳极限 σ_{R} 和 $S-N$ 曲线（或 $P-S-N$ 曲线）。其试验方法和数据处理方法与室温疲劳试验相同。

高温疲劳试样的形状和尺寸应根据有关标准、所用试验机类型、容量，参照试验材料的性能确定。在试验机容量允许的情况下，试样尺寸应尽量取得大一些。

试验设备及试验条件：

1) 试验机 高温疲劳试验可在专门的试验机上或室温疲劳试验机上配备一套加热装置、相应的控制系统和耐高温夹具，即能进行试验。试验机必须符合相关的技术条件，并按国家有关标准或规程，每年至少校验一次。

2) 温度控制系统的准确度及对加热炉均热区的温度梯度要求见表 5.7-7。

表 5.7-7 允许的温度波动及温度梯度

试验温度 T/℃	温度波动 /℃	温度梯度 /℃·cm^{-1}
<600	±3	1.5% T
600≤T<900	±4	1.0% T
900≤T≤1 200	±6	1.0% T

3）测温热电偶应定期按有关标准进行检验。

4）测温仪表的准确度，应为±0.1% U_{max}（测量上限），灵敏度不低于1℃。

5）试验频率。应力循环频率取决于试验机类型、试样刚度和试验要求。一般推荐试验频率为50～170 Hz。对同一批试样，应以同一频率进行。如对试验频率有特殊要求，则通过协商确定。由于高温疲劳的频率效应显著，试验时，一定要注明试验频率。

在高温疲劳中，氧化起着关键的作用。就材料的疲劳性能来说，在试验过程中形成的保护性氧化膜可能会由于循环载荷造成反向滑移而发生破坏，以致易于形成裂纹。裂纹的扩展速率也会由于高温环境的氧化作用而加大，使材料的疲劳强度急剧下降。另外，由于试样氧化形成的氧化膜，使试样吸热增加，表面温度升高。此时，对于旋转弯曲疲劳试验，因热电偶测量端不直接接触试样表面（距表面1～2mm），温度测量值会低于试样实际温度。因此对于要求十分严格的试验，应预先通过试验确定出修正值，进行修正。

6.5 低温疲劳试验

金属在低温下，光滑试样的抗拉强度和屈服强度一般随二者之比值趋近于1而提高，塑性随着温度的降低而降低。因此，低温下材料的常规疲劳强度与室温下相比，随温度的降低而升高，见表5.7-8。试验表明，无论在短寿命还是长寿命下，低温通常对光滑试样等幅应力的 $S-N$ 曲线有利，使疲劳强度提高。但对缺口试样，在短寿命下，低温对等幅应力的 $S-N$ 曲线几乎没有影响；而在长寿命下，疲劳强度通常比室温下稍高或与之相同。

表 5.7-8 材料低温和室温下疲劳强度（10^6 次）的比值

材料	低温疲劳强度（光滑）/室温疲劳强度（光滑）			低温疲劳强度（缺口）/室温疲劳强度（缺口）	
	平均值			平均值	
	-40℃	-78℃	-186～196℃	-78℃	-186～-196℃
碳钢	1.20	1.30	2.57	1.10	1.47
合金钢	1.06	1.13	1.61	1.06	1.23
合金铸铁	—	1.22	—	1.05	—
不锈钢	1.15	1.21	1.54	—	—
铝合金	1.14	1.16	1.69	—	1.35
钛合金	—	1.11	1.40	1.22	1.41

在低温下，材料对缺口和裂纹较为敏感，见表5.7-9。也就是说断裂时的临界疲劳裂纹长度在低温下会急剧减小。所以不能忽视由一条微小疲劳裂纹引起脆性断裂的可能性，而同样的裂纹在其他情况下引起断裂可能需要经过很长的裂纹扩展阶段。因此，为了阐明各种材料在低温下的疲劳特性，必须对材料在低温下的疲劳性能进行研究。

表 5.7-9 材料在低温下的疲劳缺口敏感性

材料	疲劳缺口系数 K_f					
	试验基数 $N_0=10^4$		试验基数 $N_0=10^5$		试验基数 $N_0=10^7$	
	t_1	t_2	t_1	t_2	t_1	t_2
镍钢（500℃回火）	1.16	2.04	1.59	3.42	4.26	3.12
低合金钢	1.09	2.27	1.36	2.46	2.33	3.58
18/8不锈钢	1.64	2.31	2.61	3.62	4.77	3.86
镍铬钢（650℃回火）	1.09	1.93	1.55	3.00	3.68	5.76
镍铬钢（400℃回火）	1.63	3.40	2.44	3.70	1.82	3.35
钛合金	1.51	1.73	1.55	1.780	2.68	2.50
铝合金 LY12	1.32	1.74	1.42	1.90	2.28	2.24
铝合金 LC9	1.55	2.00	1.51	2.17	2.00	2.78
镁合金	1.31	1.75	1.70	1.95	2.41	2.50

注：1. 试验温度 $t_1=20$℃。
2. 试验温度 $t_2=-196$℃。

低温疲劳试验与高温疲劳试验相似，只是不将试样加热而是冷却到所要求的试验温度，在低温环境中进行疲劳试验。一般测定材料在低温下的条件疲劳极限 σ_R 及 $S-N$ 曲线。

低温疲劳试验的设备及试验条件：

1）试验机 在一般的疲劳试验机上配备低温环境箱（或低温容器）、温度测量与控制系统、耐低温夹具即能进行低温疲劳试验。试验机应符合相关的技术条件，并按国家有关的标准或规程，定期进行校验。

2）应确保低温环境箱内温度均匀，低温容器应有足够容量，并能对容器内的冷却介质进行均匀搅拌，以使试样均匀冷却。

3）测温用的热电偶或温度计，其误差应不大于±0.5℃。测温辅助仪器，如电位差计或自动指示装置，其误差应不大于±0.1%。上述器件应定期进行检定。

4）热电偶的参考端温度应保持恒定，偏差不大于±0.5℃。

5）冷却介质应选用无毒、安全不腐蚀金属和在试验温度下不凝固的液体或气体。可使用无水乙醇、液氮雾化气或空气等。

6）根据试验温度，冷源可选用固态二氧化碳或液氮等，也可采用其他人工制冷方法。

试验时，安装试样后，冷却装置的低温环境箱或注入适量冷却介质的低温容器与冷源接通，进行降温。到达试验温度后，即进行试验。必须指出，试样必须置于低温环境箱或低温容器的均温区内。在试样保温试验期间，对温度波动的要求为：使用液体冷却介质时应不大于±1℃；使用气体冷却介质时应不大于±1.5℃。

编写：杨晓华（福州大学）

第8章　材料的磨损性能

1　磨损的基本概念

1.1　摩擦

两个相互接触物体或物体与介质之间发生相对运动或具有相对运动趋势时出现的阻碍作用称为摩擦。这种阻碍相对运动的力称为摩擦力，摩擦力的方向总是沿着接触面的切线方向，跟物体相对运动方向相反。摩擦力 F_m 和接触面上的法向力 F 有关

$$F_m = \mu_s F \tag{5.8-1}$$

式中，μ_S 为静摩擦系数。一旦开始滑动后，其摩擦力稍有降低，仍可写成以下形式

$$F_m = \mu_K F \tag{5.8-2}$$

式中，μ_K 为动摩擦系数，$\mu_K < \mu_S$。

初看上去，式（5.8-1）、式（5.8-2）似乎和人们的直觉相反，可能会产生这样的疑问：为什么摩擦力只和接触材料间的压力有关，而和接触面积无关？如果仔细考察两个材料的接触表面，便会发现，不管材料表面加工得如何平整光滑，经放大来看，表面总是凹凸不平的。两个材料表面接触时，只是那些突起部分互相接触，由于接触面积很小，承受的应力就可能很大。在很低负荷时，突起部分只发生弹性变形，随负荷的增加突起部分发生塑性变形。表面接触情况如图5.8-1所示。由图中可知，假如那些微观突起部分接触面积的总和为 A，随着压力 F 增大，A 也增大，也就是那些应力超过材料压缩屈服强度 R_{eLc} 的区域也在增加，并形成相互接触，所以有

$$A = \frac{F}{R_{eLc}} \tag{5.8-3}$$

这样，式（5.8-1）、（5.8-2）中的摩擦力便和接触面积无关了。

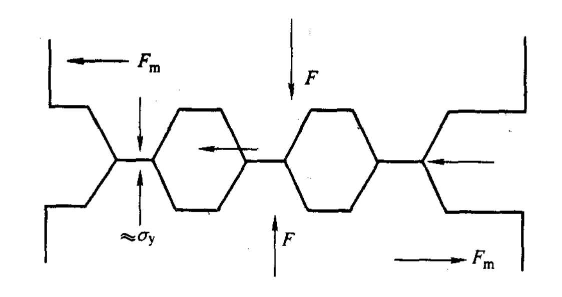


图5.8-1　两种材料的表面接触情况

摩擦力的产生，是由于一种材料表面企图滑过另一材料表面时，接触的突起部分产生的切应力阻碍滑动，阻碍滑动的力 $F = A\tau$。切应力 τ 可大到近似等于材料的剪切屈服应力 τ_s，因此

$$F_S \approx A\tau_s \approx A\frac{R_{eLc}}{2} \tag{5.8-4}$$

由于 $F = AR_{eLc}$，可得

$$F_S \approx \frac{1}{2}F \tag{5.8-5}$$

和式（5.8-1）比较，式（5.8-5）实际上就是摩擦定律的简单陈述。按此简单模型可以预计，金属表面间的静摩擦系数 $\mu_S = \frac{1}{2}$。那么，解释动摩擦系数 μ_K 较低的原因是，一旦相对滑动或滚动开始后，突起部分能保持原子－原子间的良好接触机会减少了，因此克服相对滑动的切应力也在减小。当滑动停止时，蠕变使接触稍有增长，扩散使原子间的结合也有增强，μ_K 又逐渐升高到 μ_S。

假如金属表面完全干净且在真空中，它们几乎不能相对滑动。任一切应力均使接触部分产生塑性变形，并使接触面上保持良好的原子－原子接触，摩擦力迅速增长，导致两个表面粘结在一起，不能相对滑动（$\mu > 5$），太空中就会出现这种问题，在有些气体如氢气中，氢能去除金属表面的氧化膜，也会造成上述情况。只要有微量的氧或水，就可使表面形成氧化膜，而不是金属原子－原子之间的结合，这样可大大减少摩擦系数 μ_S。如图5.8-2。由于氧化物层间的结合弱，表面就容易相互滑动。

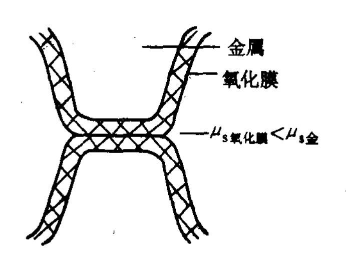


图5.8-2　金属氧化膜的形成使剪切屈服强度降低

当两个软金属（如Pb－Pb）相对滑过时，接触面上的结合是弱的，但接触面积大，所以 μ_K 大（0.5～1.5）。当硬金属（钢－钢）相对滑过时，接触面积虽小，但其间的结合强，所以 μ_K 也大。许多滑动轴承是在硬的轴和轴承表面上浇上一层软金属，造成接触面积小而面间的结合也弱，这样，μ_K 就会小得多。这类轴承不是按照干摩擦设计的，假如润滑破坏，软金属的摩擦系数会很低（0.1～0.5），足以防止灾难性的过热和卡死。金属在高分子材料表面滑过时，摩擦仍旧是黏着性的接合，但塑性变形趋于使高分子链平行于滑动表面排列，在这种位向上分子链易被切过，所以 μ_K 低，只有0.05～0.2。用高分子材料可做成有吸引力的低摩擦轴承。但它们也有缺点，例如其他分子层易从滑动表面剥落，故磨损是严重的，另外，当滑动体静止时，蠕变使结合增强，所以有时其静摩擦系数 μ_S 要比动摩擦系数 μ_K 大得多。

根据两接触面运动方式的不同，摩擦又可分为：

1）滑动摩擦　指一个物体在另一个物体上滑动产生的摩擦。

2）滚动摩擦　指物体在力矩的作用下，沿接触表面滚动时产生的摩擦。

根据润滑状态，摩擦又可分为：

1）液体摩擦（或称液体润滑）　两摩擦表面被较厚的润滑剂层（一般大于5 μm）分隔开，物体之间并不直接接触。此时摩擦力完全取决于润滑剂的性质而与物体的表面性质无关。物体表面亦无磨损发生。

2）半液体摩擦　摩擦表面间存在润滑剂层、但有些地方较厚、有些地方较薄（在1～5 μm范围内）。此时摩擦力



与润滑剂和金属表面性质都有关系。通常这类摩擦多发生在低速和高压强时。

3）境界摩擦（境界润滑） 摩擦表面并不直接接触，其间有一层极薄的润滑剂膜存在，但仅为数千分子层厚度（约0.1~1 μm）。此时摩擦力不仅与润滑剂性质有关，在更大程度上决定于金属面层性质。境界润滑破坏后便发生干摩擦。

4）干摩擦 两摩擦面直接接触，其间完全无润滑剂存在的摩擦，不过通常所谓的干摩擦其摩擦表面仍存在有气体吸附层等。

关于摩擦的起因，一直存在着凹凸说和黏着说两种观点。随测试技术不断进展，越来越多的试验结果表明，摩擦起因中黏着是基本的，但凹凸引起的塑性变形（包括犁沟）在其中也起着很大的作用。这是因为任何金属表面在大气中存在如图5.8-3所示的表面构造。表面的凹凸可以使真实接触面积（实际各凸出点接触面积的总和）比名义接触面积小很多。因此，在外载荷很小的时候，真实接触面上也会产生很大的压强，或则自身发生塑性变形或则突入另一表面，造成沟槽或切痕。这样，势必将破坏金属表面的吸附层和氧化膜，使裸露出来的新的金属表面直接接触，因原子间相互作用而发生黏着。这是决定摩擦力形成的重要因素。这也就是不久前D.Tabor在其对滑动摩擦有代表性的述评所说的："在未经润滑的固体间，摩擦是由两个主要因素造成的，一个是发生在真实接触的黏着，另一个可能是硬表面的微凸体在另一表面上造成沟槽或切痕的结果"。

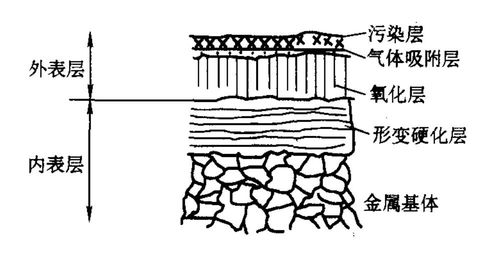


图5.8-3 金属表面的构造

1.2 磨损

磨损是摩擦的必然结果。在摩擦力作用下的整个过程中，发生一系列的机械、物理、化学的相互作用，以致机件表面发生尺寸变化和物质损耗，这种现象称为磨损。磨损是决定机械寿命的重要因素。

磨损率：单位时间（或单位行程、圈数等）材料的损失量，称为磨损率。

耐磨性：是指材料抵抗脱落的能力。与磨损率成倒数关系。

在磨损过程中，由于磨屑的形成也是材料发生变形和断裂的结果，所以静强度的基本理论也基本适用于磨损过程分析。所不同的是，磨损是发生在材料表面的局部变形与断裂，这种变形与断裂是反复进行的，具有动态特征。一旦磨屑形成，该过程就转入下一循环。这种动态特征的另一标志是材料表层组织经过每次循环后总要变到新的状态。所以由常规试验标志的材料力学性能不一定能如实反映出材料耐磨性的优劣。

材料的磨损除主要由力学因素引起外，在整个过程中材料还将发生一系列物理、化学状态的变化。如因表面材料的塑性变形引起的形变硬化及应力分布的改变，因摩擦热引起的二次相变淬火、回火及回复再结晶，因外部介质产生的吸附和腐蚀作用等都将影响材料的耐磨性能。

机件正常运行的磨损过程如图5.8-4所示，一般分3个阶段，曲线上的各点斜率即为磨损速率。

1）跑合（磨合）阶段 图中*OA*阶段。该阶段随着表面被磨平，实际接触面积不断增大，表层应变硬化，磨损速率不断减小。表面形成牢固的氧化膜，也降低了该段的磨损速率。

2）稳定磨损阶段 图中*AB*段。该段的斜率就是磨损速率，为一稳定值。实验室的磨损试验就是根据该段经历的时间、磨损速率或磨损量来评定材料耐磨性能的。大多数工件均在此阶段服役，磨合得越好，该段磨损速率就越低。

3）剧烈磨损阶段 图中BC段。随磨损过程的增长，磨耗增加，摩擦副接触表面间隙增大，机件表面质量恶化，润滑膜被破坏，引起剧烈振动，磨损重新加剧，机件快速失效。

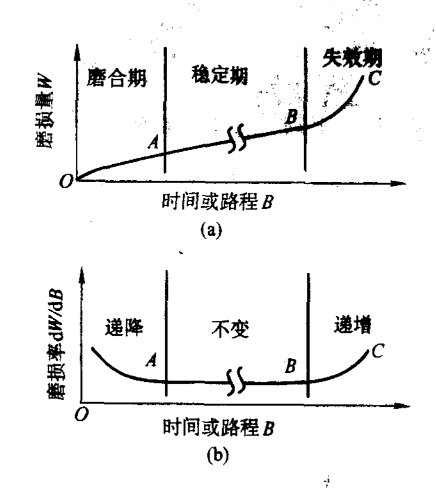


图5.8-4 磨损量与时间的关系示意图（磨损曲线）

2 磨损的基本类型

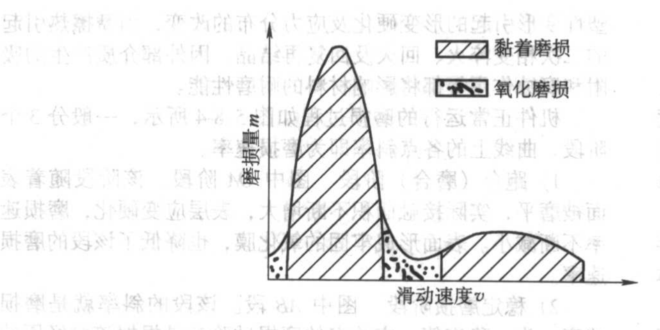
磨损是多种因素相互影响的复杂过程。根据摩擦面损伤和破坏的形式，大致可分为：黏着磨损、磨料磨损、接触疲劳磨损（接触疲劳）、微动磨损及腐蚀磨损、气蚀、液体冲蚀等。

磨损类型在不同的条件下，可以发生转化，由一种损伤机制变成另一种损伤机制，如图5.8-5所示。实验表明：随着滑动速度的加快，磨损类型由氧化磨损转化为黏着磨损，又从黏着磨损转化为氧化磨损，最终恢复为黏着磨损，磨损量也由小增大直至材料失效。故解决实际磨损问题时，要分析参与磨损过程的条件特性，确定磨损类型，才能采取有效的措施，减少磨损。

2.1 黏着磨损

黏着磨损又称咬合磨损。是因两种材料表面某些接触点局部压应力超过该处材料屈服强度发生黏合并拽开而产生的一种表面损伤磨损，多发生在摩擦副相对滑动速度小，接触面氧化膜脆弱，润滑条件差，以及接触应力大的滑动摩擦条件下。

其磨损表面特征是机件表面有大小不等的结疤，如图5.8-6所示。



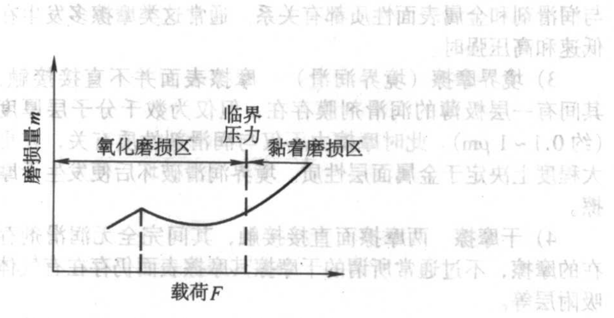


图 5.8-5 磨损量与滑动速度和载荷的关系

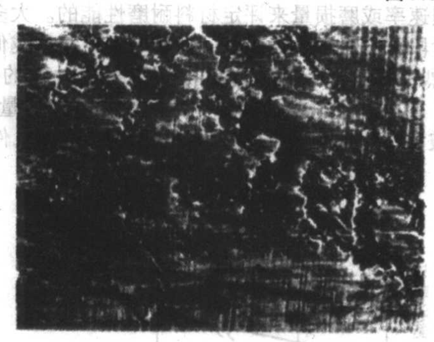


图 5.8-6 Al-Sn 合金轴瓦的黏着磨损

机件表面由于加工的影响，实际材料表面接触仅发生在少数的微凸体顶尖上，产生很高的应力，以致因超过材料的屈服强度而发生塑性变形。倘若接触面上的润滑油膜、氧化膜等被破坏，裸露材料的新鲜表面就将直接接触，发生熔合黏着（冷焊），或因表面摩擦生热，温度升高使相接触的材料直接焊合。在随后的滑动中，刚形成的黏着点被剪断、拉开，并转移到一方材料表面，然后脱落下来形成磨屑，之后又在其他地方形成新的黏着点，如此黏着—剪断—脱落—再黏着不断地循环。总之，黏着磨损的过程就是黏着点不断形成又不断被破坏并脱落的过程。

根据黏着点与两侧材料强度的差异，黏着剪断可出现以下两种形式：若黏着点结合强度低于两侧材料，则沿接触面剪断，磨损量较小，摩擦面显得较平滑，只有轻微擦伤。锡基合金与钢的滑动属此类型。反之，若黏着点的结合强度比两侧任一材料的强度都高时，分离面便发生在强度较弱的材料上，被剪断的材料将转移到强度较高的材料上，使软材料表面出现微小的凹坑，硬材料表面形成微小凸起，使摩擦面变得粗糙，造成进一步磨损。这种软材料向硬材料表面的逐渐转移积累，最终使不同材料的摩擦副滑动变成同材料间的滑动，磨损增大，甚至产生咬死现象。如铅基合金轴瓦与钢轴之间的滑动黏结磨损就属这种情况。

黏着磨损模型如图 5.8-7 所示。

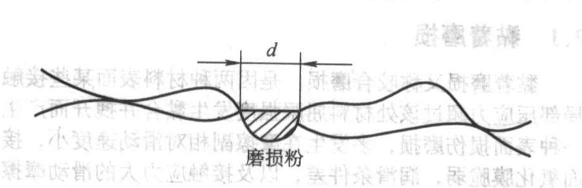


图 5.8-7 粘着磨损模型示意图

试验表明，黏着磨损量与接触压力 F、滑动距离 L 成正比，与材料硬度值成反比。黏着磨损系数反映配对材料黏着力大小，取决于摩擦条件和摩擦副材料。当压力 F 不超过摩擦副材料硬度值的 1/3 时，实验证实该式反映的规律是正确的。但压力超过钢的屈服强度后，摩擦系数急剧增大，磨损量也急剧增加，造成大面积的焊合和咬死，整个接触面发生塑性变形，接触面积不再与载荷成正比。钢的 $\mu-F$ 曲线见图 5.8-8。

同样，两表面处于完全清洁状态的陶瓷材料接触时，会发生很强的黏着键合。兰宝石陶瓷的黏着力摩擦特征具有明显的各向异性，晶体学方向不同，性质不同。择优滑移面与滑移方向的摩擦系数最低，黏着力也较低。不同材质组成的摩擦副因界面反应导致其摩擦与磨损性能的复杂化。

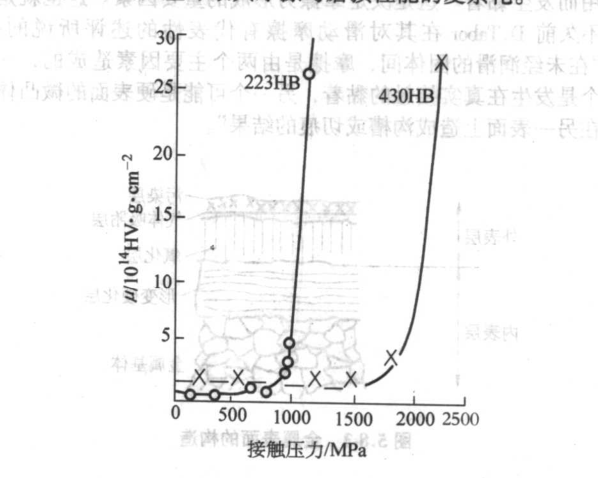


图 5.8-8 黏着磨损系数 μ 与接触压力 F 的关系

2.2 磨粒磨损

磨粒磨损又称磨料磨损或研磨磨损，是摩擦副的一方表面存在坚硬的细微凸起或在接触面间存在硬质粒子（从外界进入或从表面剥落）时产生的磨损。前者称两体磨粒磨损，如锉削过程；后者称三体磨粒磨损，如抛光过程。依据磨粒受的应力大小，磨粒磨损可分为凿削式、高应力碾碎式、低应力擦伤式 3 类。

磨粒磨损的主要特征是摩擦面上有擦伤形成的沟槽。如图 5.8-9 所示。观察表明，沟槽可能是因磨粒对摩擦表面产生的微切削作用、塑性变形、疲劳破坏或脆性断裂产生的，或是它们综合作用的结果。

磨粒对摩擦副表面作用的力分法向力和切向力。法向力在表面形成压痕，切向力推动磨粒向前进。只有磨粒形状与位向适当时，被推进的磨粒才似刀具切削表面，切痕长而浅。多数情况摩擦表面受剪切或切削综合作用。当磨粒较圆钝或材料表面塑性较高时，磨粒滑过后仅犁出沟槽，两侧材料因塑性变形沿沟槽两侧堆积，并不从表面切削下来，随后的摩擦又会将堆积的部分压平，如此反复地塑性变形、堆积、压平，便导致裂纹形成并引起剥落。对碾碎性磨粒磨损，磨粒在压碎前几乎没有滚动和切削的机会，磨粒对摩擦表面的作用主要是使材料表面产生应力集中，韧性材料反复

塑性变形，导致疲劳破坏及脆性材料表面产生脆断的结果。

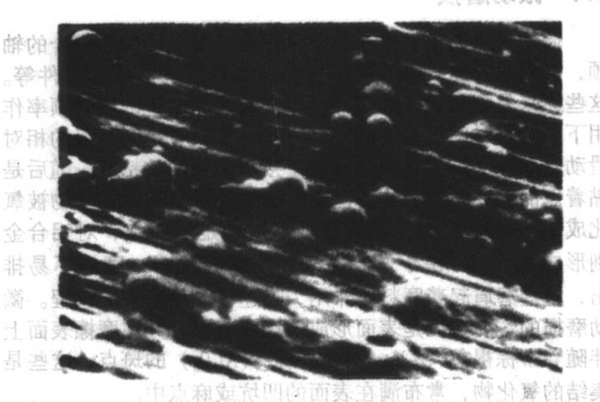


图 5.8-9 磨粒磨损表面形貌

切削作用的磨粒磨损模型如图 5.8-10 所示。压力 F 将硬材料的凸出部分或磨粒（呈圆锥体状）压入较软材料中，θ 为凸出部分圆锥面与软材料平面的夹角，当磨粒与材料表面相对滑动了 L 距离后，在软材料表面犁出一条沟槽。

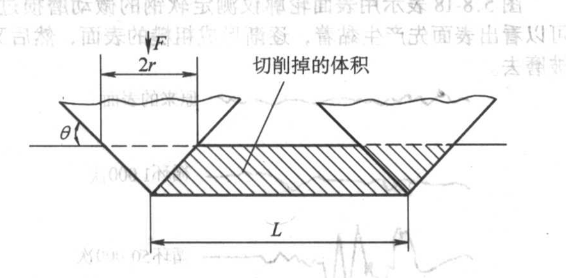


图 5.8-10 磨粒磨损模型示意图

被切削下来的软材料体积（图 5.8-10 中阴影线部分），即为磨损量 W。磨粒磨损量 W 与接触压力 F、滑动距离成 L 正比，与材料硬度成反比，与硬材料凸出部分或磨粒形状有关。实际上，磨粒不总是圆锥形的，其棱面相对摩擦表面的取向也各不相同，磨粒的切削表面只有部分能成磨屑，大部分磨粒嵌入较软材料中使之塑性变形，造成擦伤或沟槽，形成沟槽时并没有直接去除摩擦副表面的材料，堆积在沟槽两侧的材料在随后的滑动过程只有部分形成磨屑等。

实际上，影响磨粒磨损的因素十分复杂。主要有：基体材料力学性能（硬度与韧性）、基体显微组织、磨粒硬度等。具体见图 5.8-11、图 5.8-12。

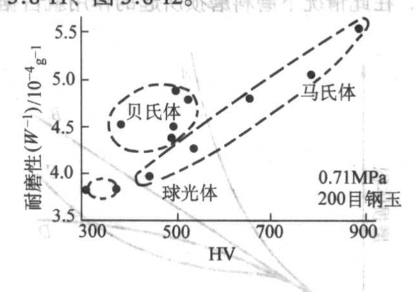


图 5.8-11 钢与铁的各种基体组织的耐磨粒磨损性

2.3 接触磨损

接触疲劳磨损是两接触材料作滚动或滚动加滑动摩擦时，交变接触压应力长期作用使材料表面疲劳损伤，局部区域出现小片或小块状材料剥落，而使材料磨损的现象，故又称表面接触疲劳磨损或麻点磨损，是齿轮、滚动轴承等工件常见的磨损失效形式。

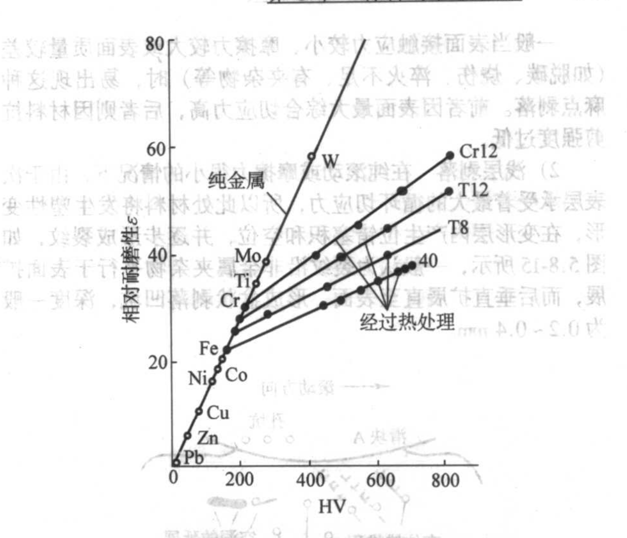


图 5.8-12 磨粒磨损相对耐磨性与材料硬度的关系

接触疲劳的宏观形态特征是：接触表面出现许多贝壳状或不规则形状的凹坑（麻坑），有的凹坑较深，底部有疲劳裂纹扩展线的痕迹如图 5.8-13 所示。



图 5.8-13 接触疲劳的表面形貌

根据剥落裂纹起始位置及形态的差异，接触疲劳破坏分为麻点剥落（点蚀）、浅层剥落和深层剥落（表面压碎）3 类。

1）麻点剥落　此类多发生在滚动兼有滑动的情况，最大综合切应力位置移至表层反复作用使表层材料累积损伤，结果在表层萌生裂纹。在随后的连续滚动接触过程中，润滑油被反复挤入裂纹内形成油楔，使裂纹沿与滚动方向倾斜角小于 45°的方向扩展。滑动摩擦力越大，倾角越小。当裂纹扩展一定深度后，裂纹与表层材料间犹如受弯曲的悬臂梁被折断，形成 0.1 ~ 0.2 mm 深的逗号状凹坑，形成麻点剥落，如图 5.8-14 所示。

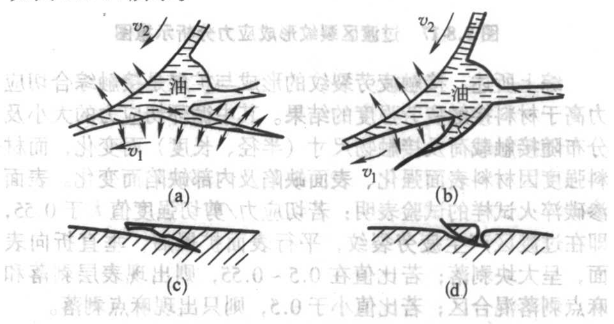


图 5.8-14 表面裂纹发展和润滑油作用示意图
(a) 油楔入裂纹，并被封闭，裂纹发展；
(b) 油被挤出裂缝，裂纹不发展；(c)(d) 麻点剥落形成过程

一般当表面接触应力较小、摩擦力较大或表面质量较差（如脱碳、烧伤、淬火不足、有夹杂物等）时，易出现这种麻点剥落。前者因表面最大综合切应力高，后者则因材料抗剪强度过低。

2）浅层剥落　在纯滚动或摩擦力很小的情况下，由于次表层承受着最大的循环切应力，所以此处材料将发生塑性变形，在变形层内产生位错塞积和空位，并逐步形成裂纹，如图5.8-15所示，一般认为裂纹沿非金属夹杂物平行于表面扩展，而后垂直扩展直至表面，形成盆状剥落凹坑，深度一般为0.2～0.4 mm。

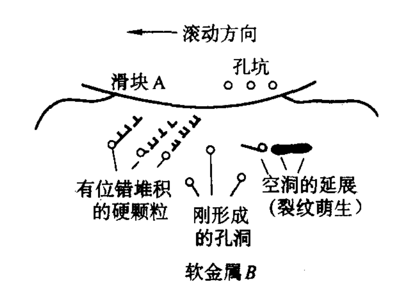


图5.8-15　浅层剥落磨损裂纹形成示意图

3）深层剥落　一般经表面强化的材料，如果强化层深度不足，裂纹源多位于硬化层与心部的交界处（过渡区），如图5.8-16所示。该处切应力虽不算最大，但切应力/抗切强度值最大，使该区材料优先萌生裂纹（图5.8-17），造成沿硬化层的大块材料剥落。

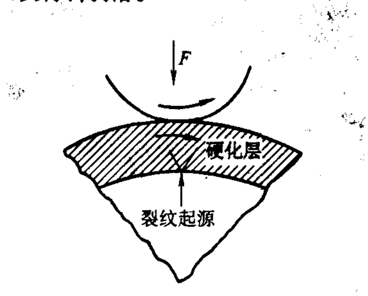


图5.8-16　硬化层裂纹示意图

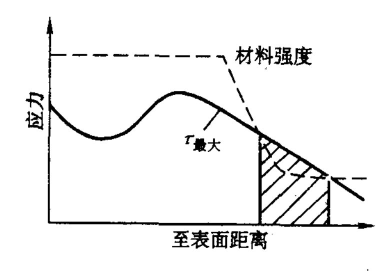


图5.8-17　过渡区裂纹形成应力分析示意图

综上所述，接触疲劳裂纹的形成与扩展是接触综合切应力高于材料接触疲劳强度的结果。其中循环切应力的大小及分布随接触载荷及接触物尺寸（半径、长度）而变化，而材料强度因材料表面强化、表面缺陷及内部缺陷而变化。表面渗碳淬火试样的试验表明：若切应力/剪切强度值大于0.55，即在过渡区产生疲劳裂纹，平行表面扩展后，垂直折向表面，呈大块剥落；若比值在0.5～0.55，则出现表层剥落和麻点剥落混合区；若比值小于0.5，则只出现麻点剥落。

影响材料接触疲劳的因素除了加载条件外，主要是材料因素，如材料成分和组织状态，表面硬度与心部硬度或摩擦副硬度匹配、硬化层深度、表面状态等。

2.4　微动磨损

微动磨损通常发生在一对紧配合的零件，如压配合的轴颈，汽轮机及压气机叶片配合处，销钉或螺栓连接零件等。这些原来是配合紧密的零件，但在载荷和一定的振动频率作用下，较长时间后会产生松动，这种松动只是微米级的相对滑动，而微小的相对滑动导致了接触金属间的粘着，随后是黏着点的剪切，黏着物脱落。在大气环境下这些脱落物被氧化成氧化物磨屑。（对钢铁材料形成的是 $\alpha\text{-}Fe_2O_3$，对铝合金则形成 Al_2O_3）。由于两摩擦表面的紧密配合，磨屑不易排出，这些磨屑起着磨料的作用，加速了微动磨损的过程。微动磨损的主要特征是表面形成凹坑或麻点，并在摩擦表面上伴随着带棕褐色（$\alpha\text{-}Fe_2O_3$）或黑色（Al_2O_3）的斑点，这些是集结的氧化物，常布满在表面的凹坑或麻点中。

从以上产生微动磨损的原因分析中可以看出，微动磨损不是单独的磨损形式，而是黏着磨损、氧化磨损、磨料磨损，甚至还包含着腐蚀作用引起的磨损和交变载荷作用的疲劳磨损。所以，微动磨损是几种磨损形式的复合，究竟以哪一种形式的磨损为主，要视具体情况而定。

图5.8-18表示用表面轮廓仪测定软钢的微动磨损过程。可以看出表面先产生黏着，逐渐形成粗糙的表面，然后又渐被磨去。

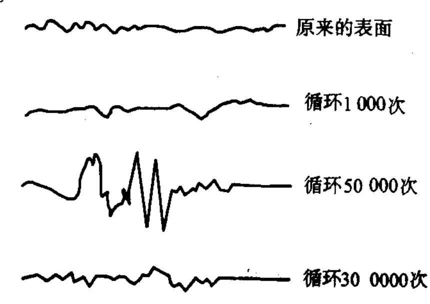


图5.8-18　软钢微动磨损表面轮廓检测结果

微动磨损量与材料性质、滑动振幅和施加载荷有关，如图5.8-19。在循环初期为金属间接触，摩擦系数较高，磨屑增加较快；随时间增加磨屑量减少；形成氧化物磨屑时，磨损率趋于稳定甚至下降。软钢就具有这样的特征，滑动振幅大时为 *B* 曲线，振幅小时为 *D* 曲线。*A* 和 *C* 曲线表现为加速磨损，这种特性曲线表示了材料的表面硬度低，但产生的氧化物磨屑硬度又很高，如铝合金的微动磨损就属于这种情形。显然，在此情况下磨料磨损所起的作用就占据了相当大的比重。

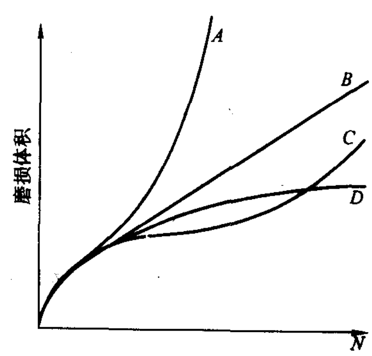


图5.8-19　磨损量与循环数的关系曲线

微动磨损也可引起微动疲劳破坏。疲劳裂纹就可萌生在发生相对微量滑动的边界上，在滑动与非滑动区的交界处交变摩擦应力最大。当然，也可以直接因接触应力和摩擦力的共同作用，在表层下因交变切应力作用引起疲劳裂纹萌生和



扩展。事实上大多数从事疲劳试验工作的人员都遇到过一种不正常疲劳断裂情况，即发现试样竟会断在夹持试样的夹头内，尽管此处的直径远大于试样工作部分的直径。这就是微动疲劳破坏。微动磨损对高周疲劳的强度影响较大，而对低周疲劳的寿命影响较小，因为后者的寿命主要决定于裂纹的扩展。

滚压、喷丸和表面化学热处理都因表层产生压应力，能有效地提高微动磨损与疲劳的抗力。就材料来说，选择抗黏着磨损能力大的，其抗微动磨损的能力也较强；硬度高的材料具有良好的抗微动磨损性能，但微动疲劳性能较差。为减少微动磨损和微动疲劳，在设计上可采用垫衬改变接触面的性质，如蒸汽锤锤杆和锤头配合处插入软铜片作垫衬，收到良好的效果；对压配合件可用卸载槽以减少应力集中；再如增大紧配合的过盈量，实际上过盈量超过 25 ~ 35 mm 就可防止微动磨损的出现。

3　耐磨性及其测量方法

3.1　耐磨性测量

耐磨性是指材料抵抗磨损的性能，迄今还没有一个明确的统一指标，通常用磨损量表示，磨损量愈小，耐磨性愈好。

磨损量一般分为线磨损量、面积磨损量、体积磨损量和质量磨损量等，磨损量的测量有称重法、测长法、微观轮廓法和人工基准法等。称重法是用精密分析天平称量试样试验前后的质量变化确定磨损量。测长法是根据表面法向尺寸在试验前后的变化确定磨损量。有时还测量单位摩擦距离、单位压力下的磨损量则称之为比磨损量。为与习惯的概念一致，常用磨损量的倒数表示材料的耐磨性或用耐磨性系数（ε）表征材料的相对耐磨性。即

$$\varepsilon = \frac{\text{标准试样磨损量}}{\text{被测试样的磨损量}} \tag{5.8-6}$$

3.2　磨损试验方法

磨损试验方法分为实物试验与实验室试验两类。实物试验的条件与实际情况一致或接近。因而结果可靠性高，但试验周期长，又因结果是摩擦副结构材料及其工艺等诸多因素的综合反映，单因素的影响难于掌握与分析。实验室试验具有周期短、成本低、易于控制各种影响因素等优点，但结果常不能直接反映实际情况，多用于研究性试验，研究单个因素的影响规律及探讨磨损机制。因此，研究重要机件的耐磨性时，往往要兼用这两种方法。

实验室试验所用摩擦磨损试验机的原理如图 5.8-20 所示。(a) 为销盘式磨损试验机，是将试样加上载荷压紧在旋转的圆盘上，摩擦速度可调，如国产 MPX-2000 销盘式磨损试验机。(b) 为环块式磨损试验机，如 MHK-500 型环块式实验机。(c) 为往复运动式试验机，试样在静止平面上往复运动，可评定往复运动机件如导轨、缸套与活塞环等摩擦副的耐磨性。(d) 为滚子式磨损试验机，可用来测定金属材料在滑动摩擦、滚动摩擦、滚动加滑动复合摩擦、间隙接触摩擦、弧形面接触摩擦、切入式摩擦等情况下的磨损量，附有的测定摩擦力矩的装置还可用于测定上述接触形式下的摩擦力和材料摩擦系数，其代表有国产 MM-2000 型试验机。(e) 为砂纸磨损试验机，与 (a) 相似，只是对磨材料为砂纸，是一种简单易行的方法。(f) 为快速磨损试验机，旋转圆轮用硬质合金制造，能较快测定材料的耐磨性，也可测定润滑剂的摩擦及磨损性能，国产 MK-1 型、国外 Skoda-Savin 型属于此类。

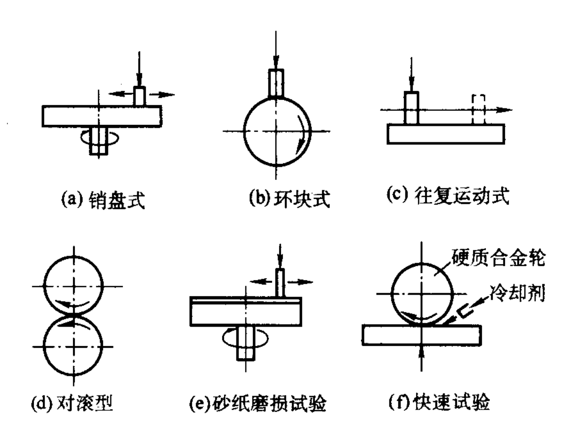


图 5.8-20　磨损试验机示意图

试验时应按摩擦副运动方式（往复、旋转）及摩擦方式（滚动或滑动）确定试验方法、试样形状及尺寸，应使速度、试验力、温度等因素尽可能接近实际服役条件。

由于磨损试验结果很分散，所以试样数量要充足，一般需有 4 ~ 5 对摩擦副，按试验数据的平均值处理，分散度大时按均方根值处理数据。依数据做出该材料的 $\Delta m - F$（磨损量 - 压力）关系曲线（一定时间内）或 $\Delta m - t$ 关系曲线（一定压力 F 内）。必须指出，同种材料用不同方法进行磨损试验时，结果经常不同，不仅表现在绝对值上，有时相对关系也不同，甚至颠倒，因此引用文献资料比较试验结果时，应特别慎重。

3.2.1　MM 型磨损试验

适用于金属材料在滚动摩擦、滑动摩擦和滚动 - 滑动复合摩擦条件下磨损量及摩擦系数的测定。

1）试验原理　在一定试验力及转速下对规定形状和尺寸的试样进行干摩擦或在液体介质中润滑摩擦，经规定转数或时间后，测定其磨损量及摩擦系数。

2）试样　试样的制备不应改变原始材料的组织及力学性能；试样不应带有磁性，经磨床精磨后，必须退磁。磨损试样分为圆环形试样（形状及尺寸如图 5.8-21 所示）和蝶形试样（形状及尺寸如图 5.8-22 所示）。

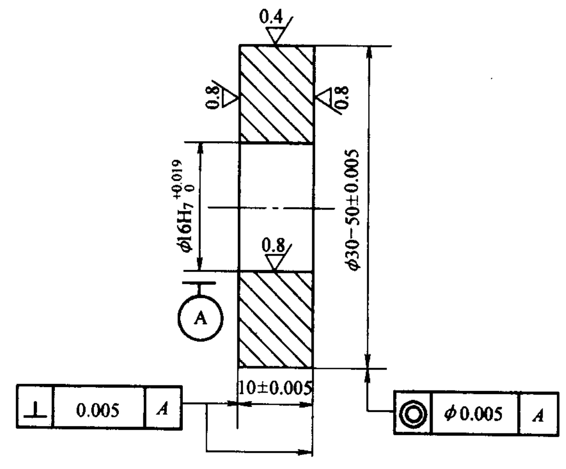


图 5.8-21　圆环形试样

3）试验设备　试验设备可采用 MM-2000 型试验机，根据实际工作条件调整试样转速，如无特殊要求，可采用如下转速：下试样轴转速（400 ± 10）r/min，（200 ± 10）r/min；上试样轴转速 360 r/min；180 r/min。上试样轴水平往复最大移动距离为 ± 3 mm。对于使用弹簧加力装置的磨损试验机，试验力示值相对误差应不大于 ± 2%；对于杠杆加力装置，

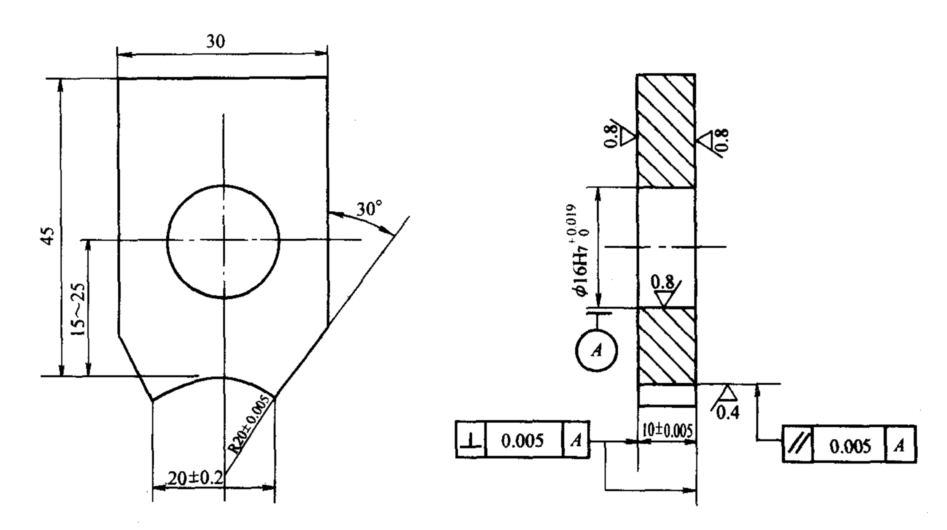


图 5.8-22　蝶形试样

应不大于±1%。摩擦力矩的示值相对误差应不大于±2%。试验机两试样轴在水平与垂直方向的平行度应不大于0.04/300 mm。

称量试样质量用的分析天平感量应达到0.1 mg。使用天平时，首先校验零点，称样三次均回零则认为已校好。测量试样尺寸的仪器误差应不大于±0.002 mm。.

4）试验条件　试验应在10~35℃室温范围内进行。对温度有较高要求的试验，应控制在23℃±5℃之内。

试验一般应在无振动、无腐蚀性气体和无粉尘的环境中进行。试验应在摩擦状态与实际工作状态相接近的条件下进行。滚动、滑动复合摩擦磨损试验的上、下试样均采用圆环形试样。滑动摩擦磨损试验的上试样可为蝶形试样，下试样为圆环形试样。安装上、下试样时，应使试样转动方向与加工的方向一致。两试样之间应均匀接触。试验累计转数应根据不同材料及热处理工艺的实际需要确定。滑动、滚动复合摩擦磨损试验的试样表面在于摩擦中易干擦伤或黏附，此时应选用较低转速或施加较小的试验力。试样在润滑介质中试验时，如果磨损量较小，可在试样不过热的条件下施加较大的试验力。

试验前后均应使用适当的清洗液清洗试样，并应保证前后两次操作方法相同。建议先用三氯乙烷后再用甲醇清洗。操作应在通风或保护条件下进行。清洗后的试样应进行烘干，烘干温度一般为60℃，保温2 h左右。在烘箱内冷却至室温后，放入干燥器中，2 h后立即进行称量。

5）试验结果　一般取三对试样试验结果的平均值作为一个试验数据。

① 磨损量的测定　用分析天平称量试验前后试样的质量，由式（5.8-7）求得质量磨损量 m（mg）。

$$m = m_0 - m_1 \tag{5.8-7}$$

式中，m_0 为磨损前质量，mg；m_1 为磨损后质量，mg。

使用积分器滚轮，用式（5.8-8）测定出磨损后平均直径。

$$\overline{D} = D_0\left(1 - \frac{N_1}{N_0}\right) \tag{5.8-8}$$

式中，N_0 为试验前滚轮1分钟所转圈数；N_1 为试验后滚轮1分钟所转圈数。

根据平均直径可以计算体积磨损量。

② 摩擦系数的测定　在滚动摩擦磨损试验中，试样在点接触或线接触条件下，由式（5.8-9）计算摩擦系数。

$$\mu = 1\,000\frac{M}{RF} \tag{5.8-9}$$

式中，μ 为摩擦系数；M 为摩擦力矩，N·m；F 为试验力，N；R 为下试样半径，mm。

在滑动摩擦磨损试验中，当试样以角 2α 接触时，由式（5.8-10）计算摩擦系数。

$$\mu = 1\,000\frac{M}{RF}\times\frac{\alpha + \sin\alpha\cos\alpha}{2\sin\alpha} \tag{5.8-10}$$

式中，μ 为摩擦系数；α 为上、下两试样的接触半角，rad；M 为摩擦力矩，N·m；F 为试验力，N；R 为下试样半径，mm。

从摩擦功求平均摩擦系数时，由式（5.8-11）计算摩擦系数。

$$\mu = 1\,000\frac{W}{2\pi RFn} \tag{5.8-11}$$

式中，μ 为摩擦系数；W 为摩擦功，N·m；F 为试验力，N；R 为下试样半径，mm；n 为主轴转数，r。

3.2.2　环块型磨损试验

适用于金属材料在滑动摩擦条件下磨损量及摩擦系数的测定。

1）试验原理　块形试样与规定转速的环形试样相接触，并承受一定试验力，经规定转数后，用磨痕宽度计算块形试样的体积磨损，用称重法测定环形试样的质量磨损，以评定试验材料的耐磨性。

2）试样　试样的制备不应改变原始材料的组织及力学性能。试样表面不应有任何缺陷。标准磨损试样采用环形试样和块形试样，它们的形状及尺寸如图5.8-23、图5.8-24所示。

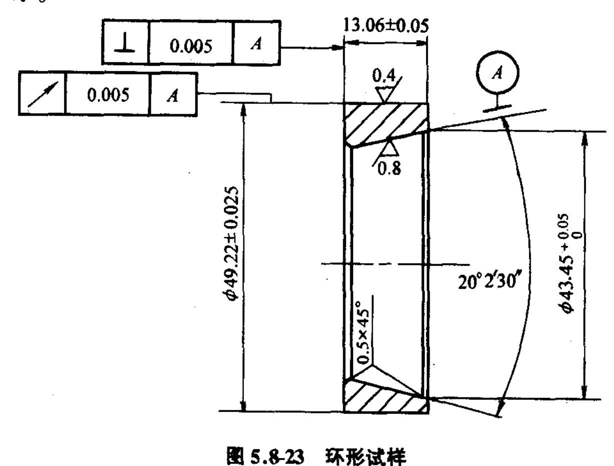


图 5.8-23　环形试样



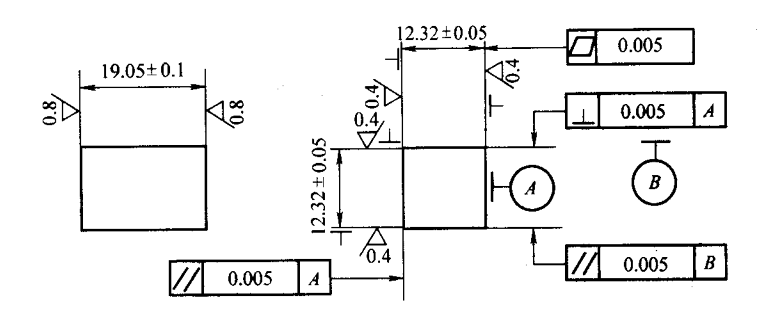


图 5.8-24　块形试样

3）试验设备　试验力示值相对误差应不大于 ±1%，示值重复性相对误差不大于 1%。摩擦力示值相对误差应不大于 ±3%，示值重复性相对误差不大于 3%。

主轴径向圆跳动应不大于 0.01 mm，轴向位移应不大于 0.01 mm。主轴轴线与工作台平面平行度应不大于 0.02 mm。标准尺寸环形试样与块形试样经磨合试验后，磨痕两端宽度之差应不大于磨痕平均宽度的 10%。

环形试样的转速应接近实际工作条件，其转速一般在 5～4 000 r/min 范围内。

称量试样质量用的分析天平感量应达到 0.1 mg。测量试样尺寸的仪器误差应不大于 ±0.005 mm。

磨痕尺寸测量仪器的误差应不大于 ±0.005 mm 或磨痕宽度的 ±1%。

4）试验条件　试验应在 10～35℃室温范围内进行。对温度有较高要求的试验，应控制在 23±5℃之内。

试验一般应在无振动、无腐蚀性气体和无粉尘的环境中进行。

环形试样及块形试样应牢固地安装在试验机主轴及夹具上。安装时应保证块形试样边缘与环形试样边缘平行。安装试样时应使试样转动方向与加工方向一致。

5）试验步骤　启动试验机，使环形试样逐渐达到规定转速，平稳地将试验力施加至规定值。可以进行干摩擦，也可以加入适当润滑介质以保证试样在规定状态下正常试验。在试验过程中，如有必要，应记录摩擦力。试验累计转数应根据不同材料及热处理工艺的实际需要确定。

试验前后均应使用适当的清洗液清洗试样，并应保证前后两次操作方法相同。建议先用三氯乙烷，然后再用甲醇清洗。操作应在通风或保护条件下进行。应对清洗后的试样进行烘干，烘干温度一般为 60℃，保温 2 h 左右。在烘箱内冷却至室温后，放入干燥器中，2 h 后立即进行称量。

6）试验结果处理　在块形试样磨痕中部及两端测量磨痕宽度。取三次测量的平均值作为一个试验数据。若磨痕两端宽度之差大于平均宽度值 10%时，试验数据无效。

用式（5.8-12）计算块形试样的体积磨损。

$$V_k = \frac{D^2 t}{8}\left[2\sin^{-1}\frac{b}{D} - \sin\left(2\sin^{-1}\frac{b}{D}\right)\right] \quad (5.8\text{-}12)$$

式中，V_k 为体积磨损，mm^3；D 为环形试样直径，mm；b 为磨痕平均宽度，mm；t 为块形试样宽度，mm。

用式（5.8-13）计算环形试样的体积磨损。

$$V_h = \frac{m}{\rho} \quad (5.8\text{-}13)$$

式中，V_h 为体积磨损，mm^3；m 为环形试样的质量磨损，mg；ρ 为环形试样的密度，g/cm^3。

如果试验后环形试样的重量增加，则不能用称重法计算体积磨损。

用式（5.8-14）计算摩擦系数。

$$\mu = \frac{F_m}{F} \quad (5.8\text{-}14)$$

式中，μ 为摩擦系数；F_m 为摩擦力，N；F 为标称正压力，N。

磨损试验中的磨损量与滑动距离一般不呈线性关系。因此只能在相同的转数下比较试验结果。

在磨损试验中，利用铁谱技术可以将金属磨屑从润滑剂中分离出来，并按尺寸大小依次沉积在透明的显微镜底片上，通过分析磨屑的大小、数量和形貌，研究磨损过程。

4　影响各类磨损性能的主要因素

磨损是造成材料损耗的主要原因，也是机件 3 种主要失效形式（磨损、腐蚀、断裂）之一，为此提高机件的耐磨性越来越引起人们的重视。从各类磨损机理的分析可见，尽管影响磨损的因素较多，但材料的磨损主要是表面材料的变形和剥落。因此，提高摩擦副表面的强度（或硬度）及韧性，可望提高耐磨性。

4.1　影响黏着磨损的因素

1）脆性材料的抗黏着磨损能力比塑性材料高。塑性材料的黏着破坏发生在离表面一定深度处，磨屑较大，而脆性材料的黏着破坏主要是剥落，磨屑深度浅也易脱落。根据强度理论：脆性材料破坏由正应力引起，而塑性材料破坏决定于剪应力，最大正应力作用在表面，最大剪应力却出现在离表面一定深度。材料的塑性越好，加工硬化强烈，最后剪断的位置离黏着结合点越远，表现出的黏着磨损越严重。因此，生产上要注意一对摩擦副的配对。不要用淬硬钢（60HRC）与软钢（20HRC）配对；不要用软金属与软金属配对。选用两个高硬度的淬火钢配对，或淬硬钢-灰铸铁配对，会取得良好的效果。

2）金属性质越是相近的，构成摩擦副时黏着磨损也越严重。反之，金属间互溶程度越小，晶体结构不同，原子尺寸差别较大，形成化合物倾向较大的金属，构成摩擦副时黏着磨损就较轻微。滑动轴承就是这样的例子，选用淬火钢轴与锡基或铝基轴瓦配对，在受力较小时，选用金属与塑料配对都能减小粘着磨损。

3）通过表面化学热处理，如渗硫、硫氮共渗、磷化、软氮化等热处理工艺，使表面生成一化合物薄膜，或为硫化物、磷化物、含氮的化合物，使摩擦系数减小，起到减磨作用也减小粘着磨损。

4）改善润滑条件，如在润滑油中添加极压剂。极压剂是含氯硫磷的有机化合物，例如氯化石蜡、二烷基二硫代磷酸锌等，在高温高压条件下（如当摩擦副过载造成过热时），极压剂分解出活性元素与金属表面生成一层低剪切强度的金属化合物膜，可减小黏着磨损。

5）黏着磨损严重时表现为胶合。出现胶合时，原光滑表面粗糙程度剧烈增加，磨痕很深，达 0.2 mm 左右，摩擦表面温度很高，摩擦系数也急剧升高。胶合磨损出现在高速重载和润滑不良的情况下，在齿轮、蜗轮蜗杆、滚动和滑动轴承中都可见到这种失效形式。

4.2 影响磨粒磨损的因素

影响磨粒磨损的因素有：①磨料的硬度、大小及形状，磨粒的韧性、压碎强度等。②外界载荷大小、滑动距离及滑动速度。③材料自身的硬度及内部组织。

提高材料磨粒磨损抗力的途径有：①若是低应力磨粒磨损，则应设法提高表面硬度。选用含碳量较高，并经热处理获得马氏体组织的材料。②若遇重载荷，甚至大冲击载荷下磨损，则基体材料组织最好是高硬度、良好韧性的贝氏体。如农用耕机中刮刀、耙片、犁铧应采用等温淬火处理，以获得贝氏体组织。③就合金钢而言，控制和改变碳化物数量、分布、形态对提高抗磨粒磨损能力起着决定性影响。如铬钢，消除基体中初生碳化物，并使其均匀弥散分布，提高钢中碳化物体积分数，均能显著提高材料的耐磨性。钢中适量残余奥氏体组织能增加基体韧性，给碳化物以支承，受摩擦时还能部分转变为马氏体组织，提高材料硬度，从而提高其抗磨粒磨损能力。④对于经渗碳、碳氮共渗等提高表面硬度的机件，应经常对机件、润滑油进行防尘、过滤，以减轻磨粒磨损量。⑤确定材料硬度时，应以 $H_m = 1.3H_a$（H_m 为摩擦副材料硬度，H_a 为磨粒硬度）为依据。硬度相同时，钢中含碳量越高，形成的碳化物越多，就具有越高的抗磨粒磨损能力。⑥值得提及的是具有单相组织的高锰钢（C 质量分数 1.0%～1.3%，Mn 质量分数 11%～14%）因其有很高的加工硬化能力，是公认的理想抗凿削磨损材料。

4.3 影响接触疲劳磨损的因素

1）非金属夹杂物　轴承钢中的非金属夹杂物有塑性的、脆性的和不变形（球状）夹杂物三种类型。其中塑性夹杂物对寿命影响较小，球状夹杂物（钙硅酸盐和铁锰酸盐）次之，危害最大的是脆性夹杂物（氧化物，氮化物，硅酸盐和氰化物等）因为它们无塑性，和基体的弹性模量不同，容易在和基体交界处引起高度应力集中，导致疲劳裂纹早期形成。研究表明，这类夹杂物的数量越多，接触疲劳寿命下降得越大，如图 5.8-25a 所示。

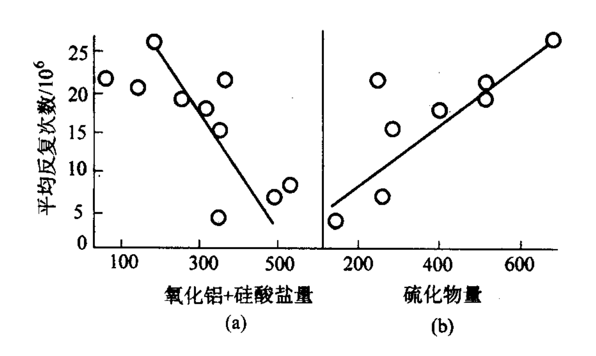


图 5.8-25　非金属夹杂物数量对接触疲劳寿命的影响

分析夹杂物周围的应力场表明，夹杂物与基体间膨胀系数的差别是影响疲劳强度的重要因素。膨胀系数小于基体的，淬火后界面产生拉应力，降低疲劳强度，氧化物即属于此。膨胀系数大于基体的，如硫化物，淬火后界面不会产生拉应力，因此对疲劳强度无害，甚至有利，如图 5.8-27b 所示。硫化物的无害有利作用还有可能是由于将氧化物夹杂包住形成共生夹杂物，从而减轻氧化物的坏作用所致。改善钢的冶炼方法，进行净化处理，是减少夹杂物的根本措施，其中电渣重熔和真空电弧冶炼效果最好。

2）马氏体含碳量　根据在轴承钢上已进行的研究工作表明，在剩余碳化物相同的条件下，马氏体含碳量在 0.4%～0.5%左右时接触疲劳寿命最高，出现峰值，如图 5.8-26 所示。这可能是由于马氏体含碳量太低时，马氏体本身强度（主要指抗切强度）低，而马氏体含碳量过高时又会引起马氏体脆化所致。

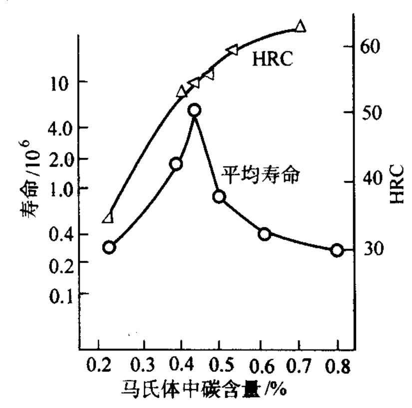


图 5.8-26　马氏体含碳量与接触疲劳寿命的关系

3）剩余碳化物颗粒大小和数量　将马氏体含碳量固定在 0.5%附近，改变轴承钢中剩余碳化物颗粒大小，研究其对接触疲劳寿命的试验工作指出，细颗粒的碳比物（平均大小在 0.5～1.0 μm）的寿命比粗颗粒碳化物（1.4 μm 以上，一般为 2.5～3.5 μm）的高。当然，碳化物颗粒和接触疲劳寿命不可能只是平均颗粒大小的问题，显然还和碳化物的数量、形状和分布有关。当然分布愈均匀愈好，形状的圆正度愈高愈好。至于碳化物数量问题，实验指出，如果不是为了提高耐磨性，最好是不要有剩余碳化物，因为实验观察到裂纹都是在碳化物和马氏体界面上传播。至少也要使剩余碳化物数量调整在 6%以下，否则对接触疲劳无好处。

4）硬度　虽然一般来说，在中低硬度范围内，零件的表面硬度愈高，接触疲劳抗力愈大。在高硬度范围内，这种对应关系并不存在。图 5.8-26 中硬度值随马氏体含碳量的变化与接触疲劳寿命随马氏体含碳量的变化不一致已经说明了这一点。近年来国内在轴承钢的大量试验统计工作中也证实了这一点（图 5.8-27a）。对 20CrMo 钢渗碳淬火后不同温度回火，从而得到不同表面硬度，进行多次冲击接触疲劳试验时也证实了这一点（图 5.8-27b）。因为硬度主要反映材料塑变抗力高低和一定程度上反映材料切断抗力的大小。如果说接触疲劳裂纹的生成主要取决于材料塑变抗力和切断抗力（即剪切强度），那么接触疲劳裂纹的发展除剪切强度外，还与材料的正断抗力有关。而材料成分组织变化引起正断抗力的变化在硬度值上是反映不出来的。这可能就解释了图 5.8-26 和图 5.8-27 中表示的接触疲劳寿命开始随硬度的增加而增加，但到达一定硬度值后又下降的原因。图 5.8-27a、b 中两曲线寿命峰值所对应的硬度值范围不同，对于轴承钢静态接触疲劳为 62HRC 左右；对 20CrMo 钢渗碳多次冲击接触疲劳为 58～60HRC。这说明在多冲载荷下对材料正断抗力，或者说对材料韧性提出了较高的要求。

需要着重指出的是在正确选择表面硬度的同时，还要注意在配对件间确定适当的配合硬度差（如软齿面齿轮、小齿轮比大齿轮硬度高出 25～50HB）。大量实践证明，这样作有利于提高零件的接触疲劳抗力。

此外，前已指出，对渗碳淬火和表面淬火的工件，容易产生表层剥落，所以除注意表面硬度外，尚需注意表层硬度梯度。实践证明，对于这些工件，表面硬度高心部硬度低的其接触疲劳寿命不如表面硬度稍低些、心部硬度稍高些的好。如果心部硬度较低（如 20～30HRC:），则应适当增加渗碳层厚度并使碳浓度梯度平缓。总之，渗层深度、浓度梯度必须结合表心硬度及硬度梯度等综合考虑。

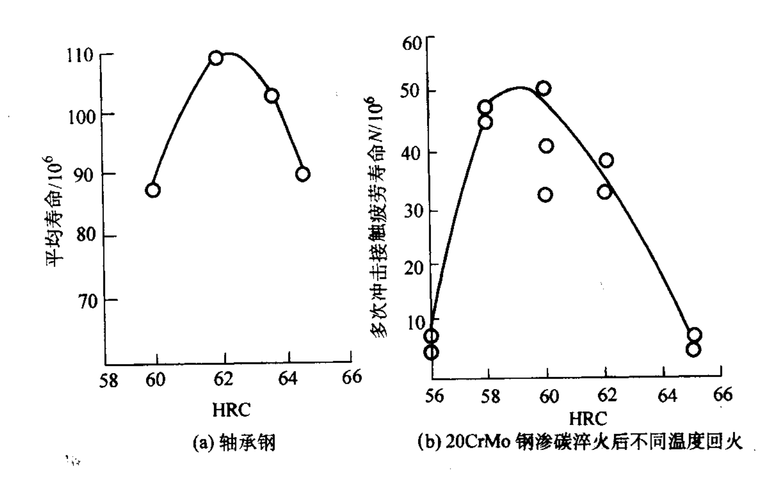


图 5.8-27　接触疲劳寿命与硬度的关系

编写：杨晓华（福州大学）

第 9 章　金属材料的高温力学性能

1　高温蠕变试验

所谓蠕变就是材料在恒温、恒应力长时间的作用下缓慢产生塑性变形的现象。由于这种变形而最后导致材料的断裂称为蠕变断裂。蠕变在所有温度都存在，低温时不明显，碳钢工作温度超过 300℃、合金钢超过 400℃时蠕变效应比较明显，因此，必须考虑蠕变对性能的影响。

蠕变变形过程可用蠕变伸长与时间的关系曲线来描述。如图 5.9-1 所示。温度和载荷恒定，加载后，随着时间增加，蠕变开始。根据蠕变的速率，即蠕变曲线的斜率将蠕变过程分为三个阶段。

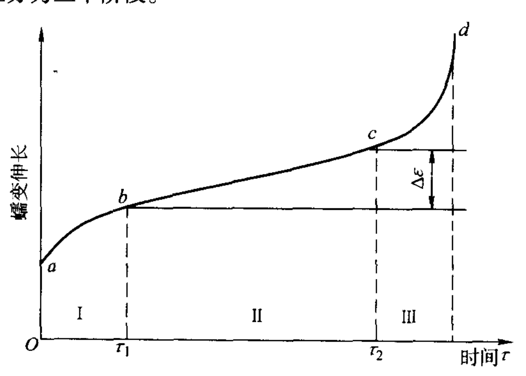


图 5.9-1　典型的蠕变曲线

1）第Ⅰ阶段是过渡蠕变阶段。宏观特征——*ab* 段，这一阶段开始蠕变速率很大，随着时间延长蠕变速率很快减小，到 *b* 点，蠕变速率达到最小，这一阶段很短，不一定能看到。

微观特征——晶界位错重新排列。相变硬化过程，位错运动阻力增大，蠕变速率减小。

2）第Ⅱ阶段是稳态蠕变阶段。宏观特征——*bc* 段，这一阶段蠕变速率几乎不变。一般来说，材料的蠕变速率就是指这一阶段的蠕变速率。这一阶段的蠕变速率主要受应力和温度的影响。

微观特征——位错排列成小角度晶界，形成位错胞，胞内位错达到平衡状态，晶内产生一个位错，胞壁销毁一个位错。形变硬化和回复软化达到动态平衡。

3）第Ⅲ阶段是加速蠕变阶段。宏观特征 - *cd* 段，随着时间延长蠕变速率逐渐增大，到 *d* 点发生蠕变断裂。

1.1　蠕变极限

蠕变极限是为保证在高温长时间载荷作用下机件不致产生过量塑性变形的抗力指标。比如蒸汽轮机叶片高温时如发生过量蠕变，汽轮机转子将不能在定子中正常运行。材料蠕变极限中所指定的温度和时间，一般由机件的具体服役条件而定。如 12.5 万千瓦蒸汽轮机叶片的工作温度最高为 550℃，30 万千瓦汽轮机叶片最高工作温度为 580℃，锅炉 - 汽轮机组大修期的寿命为 10 万小时，必须限定应力在此温度和时间内不发生过量蠕变。因此，蠕变极限和常温下机件设计选用屈服强度是相似的。

蠕变极限有两种表示方法。蠕变极限是在规定温度下，使试样在规定时间内产生的蠕变伸长率（总伸长率或塑性伸长率）或稳态蠕变速率不超过规定值的最大应力。通常称为蠕变强度或条件蠕变极限。

如果以伸长率测定蠕变极限，用 $\sigma^{t}_{\varepsilon_t/\tau}$ 表示，其中 t 为试验温度；τ 为试验时间；ε_t 为总伸长率。

例如：$\sigma^{620}_{0.18/1\,500}=230$ MPa 即表示在 620℃，持续时间为 1 500 h，变形量达到 0.18%时的蠕变极限为 230 MPa。

若以稳态蠕变速率测定蠕变极限，用 σ^{t}_{v} 表示，其中 v 为稳态蠕变速率；t 为试验温度。

例如：$\sigma^{550}_{1\times10^{-5}}=180$ MPa 表示在 550℃下，产生 1×10^{-5} %/h 蠕变速率时的蠕变极限为 180 MPa。

前一种表示方法，适宜于第Ⅰ阶段蠕变速率较大的材料的蠕变试验；后一种表示方法，则适合于蠕变第Ⅱ阶段较为明显和易于测量的长期运行的部件的材料。即若蠕变速率大而服役时间短时，可取前一种表示方法；反之，蠕变速率小服役时间长，则宜用后一种表示法。

1.2　蠕变试验方法

（1）试样

蠕变试样有圆形和矩形试样，试样必须按 GB/T 2039—1997 中的形状尺寸和精度要求加工（见图 5.9-2）。

（2）试验设备

测定金属材料蠕变极限所采用的试验装置，如图 5.9-3 所示。试样 7 装卡在夹头 8 上，然后置于电炉 6 内加热。试样温度用扎在试样上的热电偶 5 测量，炉温用铂电阻 2 控制。通过杠杆 3 及砝码 4 对试样加载，使试样承受一定大小的拉应力。试样的蠕变伸长量用安装在炉外的引伸计 1 测量。

（3）试验条件

一般将试样加热至规定温度的时间为 2 ~ 8 h，保温时间在 1 ~ 24 h。在试验期间，试验温度的偏差和梯度必须符合国家标准规定的要求。

（4）试验步骤

1）试样及热电偶的安装　试样及热电偶的安装相当重要，它涉及受力形式、试验温度的真实性和炉温控制精度。

① 试样上下螺纹端部不能旋至夹具螺孔底部，应略退出一二牙，使试样中心垂直，避免偏斜产生非轴向力。

② 热电偶的热端必须紧贴试样表面，防止炉壁热辐射；根据试样计算长度的不同尺寸固定二支或三支热电偶，注意不能触及变形测量机构，以免影响测量精度。

③ 热电偶冷端引出部分应作出上、中、下的标记，以便正确检查炉温及调整梯度和波动。

2）变形测量机构的安装　常用的变形测量机构有高温引伸计和千分表、位移传感器（即差动变压器）等。目前国内常用的为高温引伸计。它的安装效果直接影响测量精度。因此，安装应保证紧、垂、平的要求。

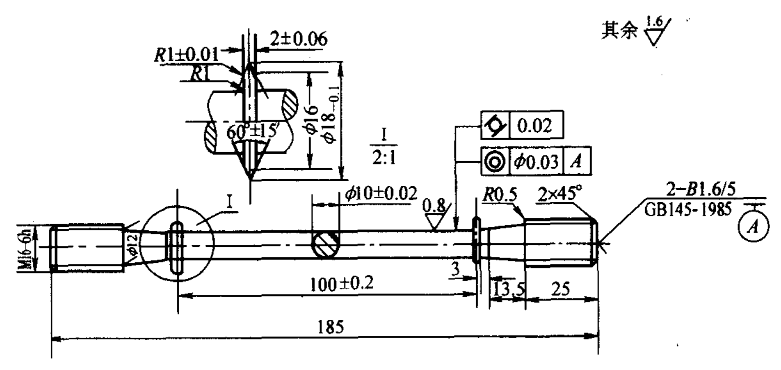
① 紧　引伸计的夹持部分一定要紧固在试样凸肩上，不允许有任何松动，否则在高温下由于膨胀而产生的松动会影响变形测量的准确性，甚至导致试验结果无效。

② 垂　引伸计的夹持器要垂直试样。

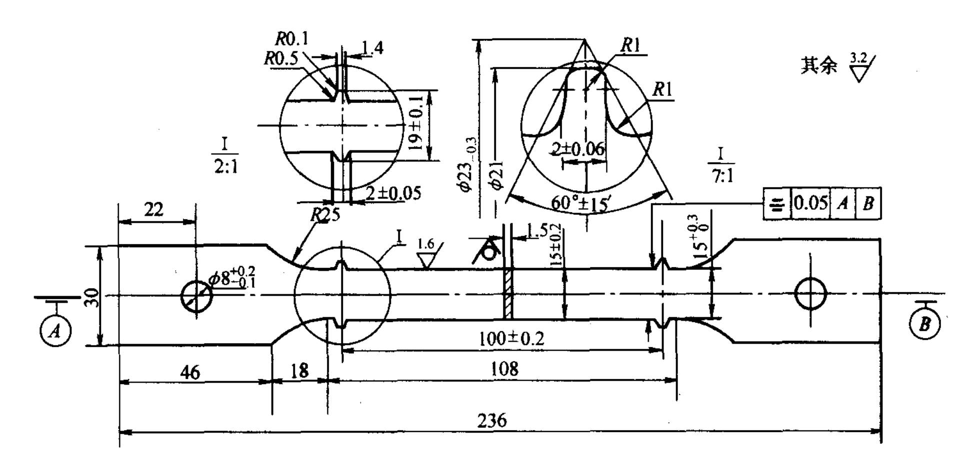
③ 平　引伸计上、下两边引伸杆要保持平行，不触碰。

3）试样荷重计算与配置　在试样计算长度上的两端及中间，并在直径的两个垂直方向各测 1 次，以最小的横截面积为准。试样荷重根据其单位面积上应承受的试验力大小，按式（5.9-1）计算并按试验机现有的砝码实际重量取整即可。





(a) 圆形横截面试样



(b)矩形横截面试样

图 5.9-2　蠕变试样

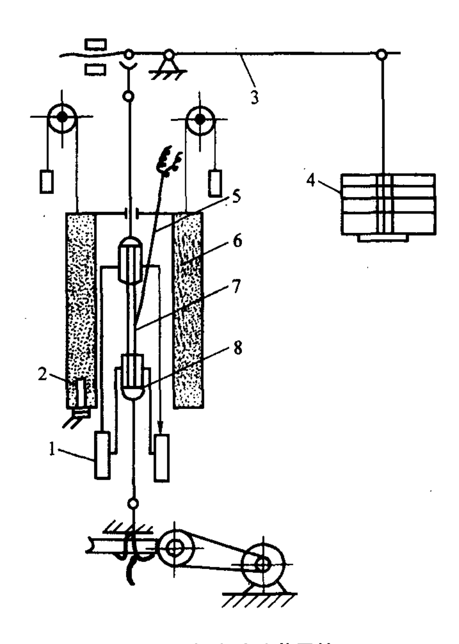


图 5.9-3　蠕变试验装置简图

1—引伸计；2—电阻；3—杠杆；4—砝码；
5—热电偶；6—电炉；7—试样；8—夹头

$$F=\sigma S_0 \tag{5.9-1}$$

式中，F 为试样承受的试验力，N；σ 为试验应力，MPa；S_0 为试样最小横截面积，mm^2。

4）升、保温与加载　试样按要求安装后，封好上下端炉盖，即可通电升温。保温后，加载应注意以下几点：

① 加载应均匀缓慢，避免较强震动。

② 试验力应保持在负荷精度要求范围内。

5）变形测量与记录　在整个蠕变试验过程中，除了应密切注意检查炉温情况，保证炉温精度外，还必须在规定的时间间隔里测量并记录变形量。尤其在刚加载阶段，可在 5～30 min测量记录 1 次，随时间的增加，变形量逐步稳定增长，测量时间可延长，次数可相应减少。在蠕变第Ⅱ阶段，一般可在 8～12 h 测量并记录 1 次，直至试验结束为止。总之，蠕变变形记录应保证能明确绘出蠕变曲线。

6）蠕变速率的计算　蠕变速率的计算是以上述蠕变曲线为依据的（见图 5.9-1），蠕变速率是指蠕变试验中单位时间内单位计算长度的蠕变变形量。它是取自蠕变曲线的第Ⅱ阶段（即恒速阶段）的最后 500～1 000 h 进行计算的。其公式为

$$\upsilon=\Delta L/(\tau L)\times 100 \tag{5.9-2}$$

式中，υ 为蠕变速率，10^{-2}/h；ΔL 为蠕变第二阶段的蠕变变形量，mm；τ 为蠕变第二阶段计算时间，h；L 为试样计算长度，100 mm。

用于计算蠕变第Ⅱ阶段的间隔时间一般不宜小于 500 h，应尽量长一点为好。此外，在试验过程中，受到室温、炉温及测量器具和读数误差等的影响，描点绘制的蠕变曲线有些分散、波动，不是很光滑，这就要求人们从整条曲线的走向及趋势来决定哪一段为第二阶段的计算时间比较合理，一定程度上取决于实际经验。目前计算机被广泛应用，有条件的均采用最小二乘法原理拟合蠕变变形测量点的原始数据，从而提高了可靠性和计算精度，避免了人为误差。

1.3　蠕变极限的测定

蠕变极限是采用一组或多组蠕变曲线的第Ⅱ阶段的蠕变

变形量，通过计算所获得的蠕变速率来确定的。

目前，国内外测定蠕变极限的方法有两种：一种是等温线法；另一种是时间–温度参数法。

(1) 等温线法

该法建立在恒定温度、不同应力水平下的一组试验数据而求得的不同蠕变速率。蠕变速率 υ 与试验应力 σ 的关系可用下式表达

$$\upsilon = K \times \sigma^n \tag{5.9-3}$$

上式两边取对数可得

$$\lg\upsilon = \lg K + n \times \lg\sigma \tag{5.9-4}$$

此式表明，蠕变试验第Ⅱ阶段的蠕变速率 υ 与应力 σ，在双对数坐标上呈线性关系。根据最小二乘法原理，可求得所需蠕变速率下的蠕变极限（即蠕变强度）。

蠕变极限测定方法如下：

1) 绘制蠕变曲线，计算出各档应力（σ_1、σ_2、$\sigma_3\cdots$）水平下相对应的材料蠕变速率（υ_1、υ_2、$\upsilon_3\cdots$）。分别在以应力为纵坐标，蠕变速率为横坐标的双对数坐标纸上描点。

2) 用直尺将坐标上所描的各个点连线拟合，使各点在该直线两边的偏差最小，上下均等分布。如果用最小二乘法将其计算出直线方程式，求得的直线即为最佳拟合线。

3) 在 $\sigma^t_{1\times10^{-2}}$ 和 $\sigma^t_{1\times10^{-5}}$ 二者之间的任何蠕变极限值，均可用插值法求取。例如图 5.9-4 的 K 点，就是某钢要求得 $\sigma^t_{1\times10^{-3}}$ 的蠕变极限，可在横坐标上找到蠕变速率为 1×10^{-3}%/h 的点，通过此点作与纵坐标应力轴的平行线，并与拟合直线相交于 K 点，再通过 K 点作与横坐标（蠕变速率轴）的平行线，相交于 P 点，即为蠕变极限应力值。

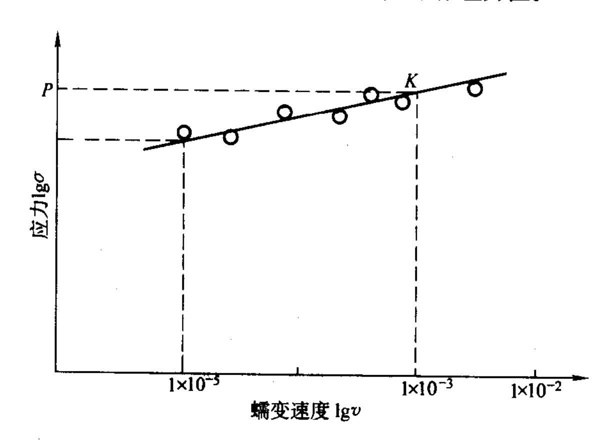


图 5.9-4 蠕变极限的确定

该方法测定蠕变极限，由于人为目测误差，较为粗略。若用小型计算器或计算机程序自动处理，就更为精确，同时还可计算出相关系数 r，用以判断试验点的分散性。

通常进行蠕变试验的时间为几百小时到几千小时，蠕变试验时间在 1 万小时以上者较少。在 10 万小时以上者更是少见。但是我们要求许多机件在高温长时间下工作，如锅炉–汽轮机组零部件的寿命至少在 10 万小时以上，显然，要求高温下的寿命越长，其规定的蠕变速率就越小，相应地蠕变极限就越低。在一定温度下，怎样才能通过短时蠕变试验所测定的蠕变极限（对应于蠕变速率较高，应力较大的情况）来推测长时蠕变所确定的蠕变极限（蠕变速率较低，应力较小的情况）呢？

一般采用外推法，将其外推到所规定的蠕变速率，该蠕变速率所对应的应力，即为蠕变极限。如弥散硬化镁合金的试验结果，见图 5.9-5。

为获得比较准确的蠕变极限，试验时必须注意：

首先，在同一温度下，必须至少用四个不同应力进行蠕变试验，试验时间必须到达蠕变第Ⅱ阶段，所选的最高应力和最低应力所产生的蠕变速率要相差一个数量级。

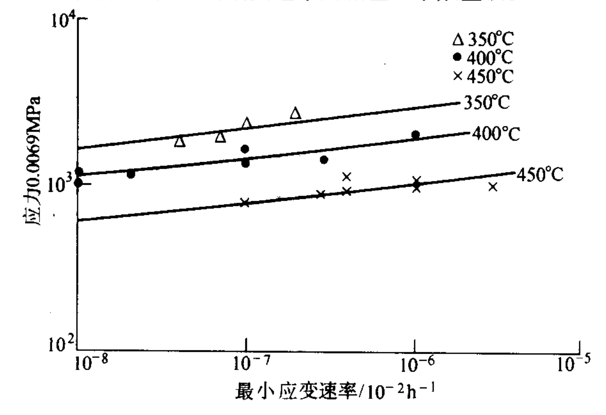


图 5.9-5 弥散硬化的镁合金在不同温度下最小应变速率和应力关系

其次，外推法求出的蠕变极限，其蠕变速率只能比试验点的数据低一个量级。也就是，如图 5.9-5，欲求蠕变速率为 10^{-8}%/h 的蠕变极限，必须有蠕变速率为 10^{-7}%/h 的试验数据。如试验数据和外推数据相差过大，则外推值不可靠。这是因为在高温长时间作用下会产生组织的不稳定，如第二相的沉淀、长大或溶解等，使得图 5.9-5 并非严格是一条直线，而可能有折点存在。

(2) 时间–温度参数法

目前，国外与国际标准广泛采用的时间–温度参数(T.T.P) 模型，是从 20 世纪 50 年代就开始进行研究的，至目前为止该类参数式，据统计有近百种，其中有的是经验公式，有的有一定理论根据，常用的典型参数模型有 Larson–Miller 及葛庭燧–唐恩参数法等。

蠕变强度时间–温度参数方法的一般表达式为

$$F(V, T) = P(\sigma) \tag{5.9-5}$$

参数 $P(\sigma)$ 与试验应力有关，当试验应力一定时，不论试验温度高低，它总是一个定值。在不同温度和应力下得到的试验数据，可全部位于一条主应力曲线上，这条主应力曲线即是 $\sigma - P(\sigma)$ 关系曲线，称为综合参数曲线。时间–温度参数法的优点，是能以较高温度下所获得的试验数据来外推较低温度下材料的蠕变强度。同时，在这条主应力曲线上，又可确定各个使用温度下的蠕变强度。

Larson–Miller 参数法是近年来最常用的，其蠕变强度表达式为

$$T(C - \lg\upsilon) = P(\sigma) \tag{5.9-6}$$

式中，T 为热力学温度或绝对温度，K；C 为与材料有关的常数；υ 为蠕变速率，10^{-2}/h；$P(\sigma)$ 为应力参数。

$P(\sigma)$ 还可表达为应力 σ 对数的多项式

$$P(\sigma) = a_1 + a_2\lg\sigma + a_3\lg^2\sigma + a_4\lg^3\sigma + \cdots \tag{5.9-7}$$

这样，Larson–Miller 蠕变强度参数式可写成

$$T(C - \lg\upsilon) = a_1 + a_2\lg\upsilon + a_3\lg^2\sigma + a_4\lg^3\sigma + \cdots \tag{5.9-8}$$

式中 C 值可以给一定值，也可和 a_1、a_2、a_3、a_4 等一起通过多元线性回归分析计算，确定最佳值，当前国内外对某些成熟的材料，根据经验将 C 值固定下来（取 $C=20$）。图 5.9-6 为某钢蠕变强度的 $L-M$ 曲线。

图中所示的时间–温度参数总曲线图的横坐标为 $P = T(C-\lg\upsilon)\times10^{-3}$，纵坐标为 σ，单位 MPa。该参数曲线是依据试验数据，按以上数学模型的多元线性回归计算确定的，实际试验点亦在图中标明。在该综合参数图的上方有两个重叠在一起的温度参数图和蠕变速率参数图，由图中 10^{-4}%/h、



10^{-5}%/h两条等蠕变速率线以及常用温度的等温线，就可求得所需要的材料在某温度下产生蠕变速率为1×10^{-4}%/h或1×10^{-5}%/h时的蠕变强度。

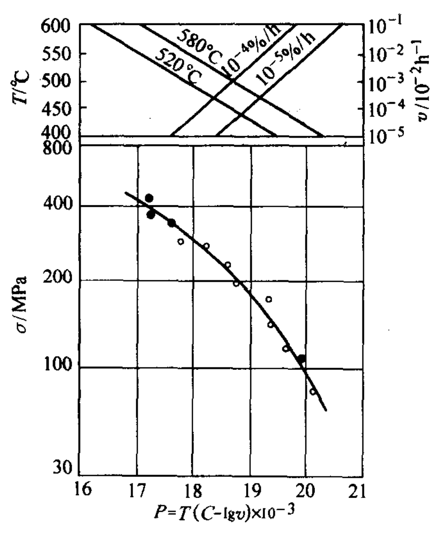


图5.9-6　某钢蠕变强度的 L－M 曲线

蠕变试验时间一般在1 000～5 000 h之间，在这样长的时间中，如因故中途停试时，应在试样上保持试验力，并避免因低温收缩而导致试样上的力超过规定值。当重新试验时，达到规定温度并保温后开始记录。同时，根据蠕变变形的实际情况作修正或另行处理。

2　持久强度

2.1　持久强度

对某些高温零件，如锅炉中的过热蒸汽管，对蠕变变形要求并不严格，主要是要求在使用期间不发生爆破，因此，对过热蒸汽管主要性能为持久强度，在设计时主要以持久强度作依据，而蠕变极限作为校核使用。对那些严格限制其蠕变变形的高温零件如蒸汽轮机和燃气汽轮机叶片，虽然在设计时以材料的蠕变极限作为主要参考，但也必须要有持久强度的数据，用它来衡量材料使用中的安全可靠程度。

持久强度试验，实质上是蠕变的延续。它随着高温试验时间的推移，金属材料在应力作用下必然会导致断裂，也就是蠕变变形达到加速阶段（即第Ⅲ阶段）直到断裂时的应力值，因此，国外有的把持久强度试验称为蠕变破断试验或应力断裂试验。

金属材料在一定温度和应力的长期作用下，抵抗断裂的能力称为持久强度，用σ_τ^t表示，其中t为试验温度；τ为试验时间（h）。例如：$\sigma_{500}^{700}=380$ MPa，即表示在试验温度为700℃条件下，持续时间为500 h的持久强度为380 MPa。

持久强度试验可获得持久强度σ_τ^t的值，从而获得金属材料的长期断裂抗力，进行选材。可以得到材料断裂后的塑性，即伸长率A和断面收缩率Z。若采用横截面缺口试样，则可获得持久缺口敏感系数：K_σ和K_τ。

2.2　持久强度试验方法

（1）试验原理

持久强度试验是保持温度、试验力恒定的条件下，沿试样轴线方向施加拉伸应力并保持不变，直至试样拉断测定其力学性能。

（2）试样

持久强度试验可采用圆形横截面试样、矩形横截面试样和圆形横截面缺口试样3种形式，其形状和尺寸及加工要求见图5.9-7。

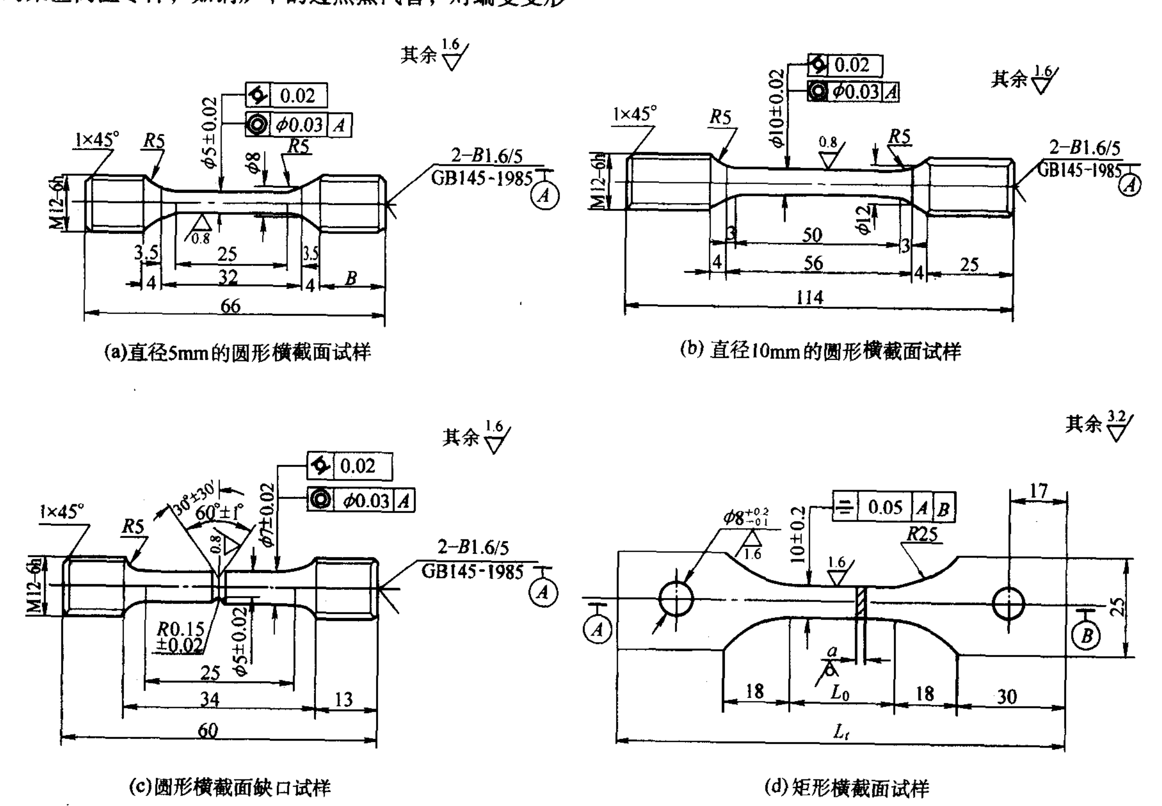


图5.9-7　标准持久强度试样

试样的选取和加工应注意：

1）在选取试样毛坯时，要考虑材料的力学性能和冶金组织应能代表所试验的材料。同一种试验试样的毛坯应取自同一批试验材料。试样毛坯应留有足够的机加工余量。

2）试样在加工过程中不应因发热或加工硬化而改变材料的性能。

3）如果试样在热处理后进行试验，则应先将毛坯热处理后再进行加工；如果热处理后材料的机械加工性能发生变化，则可先制成试样毛坯后进行热处理，然后再进行精加工。

4）对于矩形截面试样，一般都保留原表面，并应无任何损伤和弯曲。若技术条件另有规定，可将表面另行加工。

5）圆形缺口试样的根部直径和缺口底部半径的加工要求比较高，其测量宜在光学投影仪上进行。

(3) 试验设备

可采用图5.9-3蠕变试验装置进行试验或使用专门的持久强度试验机。

(4) 试验条件

参照蠕变试验。

(5) 试验步骤

参照蠕变试验。

(6) 试验结果

1）持久塑性　材料经过长期持久试验之后，试样最终被拉断。因此可以测量断裂试样的持久塑性，即持久伸长率 A 和断面收缩率 Z。

① 持久伸长率 A　在室温下，试样计算长度的增量与原始计算长度的百分比，其公式为

$$A\ (\%) = \frac{(L_u - L_c)}{L_0} \times 100 \tag{5.9-9}$$

式中，L_u 为试样断后标记长度，mm；L_c 为试样原始标记长度，mm；L_0 为试样原始计算长度，mm。

对圆形横截面试样：L_c 与 L_0 之差不应超过 L_0 的10%；对矩形横截面试样：L_c 与 L_0 之差不应超过 L_0 的15%。

② 持久断面收缩率 Z　在室温下，试样横截面积的最大缩减量与原始横截面积的百分比，其公式为

$$Z\ (\%) = \frac{(S_0 - S_u)}{S_0} \times 100 \tag{5.9-10}$$

式中，S_0 为试样计算长度内原始横截面积，mm；S_u 为试样断后最小横截面积，mm。

2）持久缺口敏感性　对于高温机械零部件，例如汽轮机叶片根部、转子叶轮开有槽孔、锅炉集箱上部圆孔、螺栓的螺纹等，其缺口都是裂纹集中的根源。

缺口敏感性是指材料在带有一定应力集中的缺口条件下，其抵抗裂纹扩展的能力。评定材料是否具有缺口敏感性，是以带缺口试样的持久强度与光滑试样的持久强度之比确定的。一般用下面两种方法表示。

① 在缺口试样与光滑试样试验应力相同的条件下，持久断裂时间的比值表示为

$$K_\sigma = \frac{\tau'}{\tau} \tag{5.9-11}$$

式中，K_σ 为持久试样缺口敏感系数；τ' 为缺口试样试验时间，h；τ 为光滑试样试验时间，h。

② 在缺口试样与光滑试样断裂时间相同的条件下，试验应力的比值表示为

$$K_\tau = \frac{\sigma'}{\sigma} \tag{5.9-12}$$

式中，K_τ 为持久试样缺口敏感系数；σ' 为缺口试样试验应力，MPa；σ 为光滑试样试验应力，MPa。

如果 K_τ、K_σ 都小于1，说明材料在相同试验时间 τ 内或材料在相同应力 σ 下有缺口敏感性；反之，如果 K_τ、K_σ 都大于1，则材料无缺口敏感性。

2.3　持久强度的确定

(1) 持久强度强度曲线的建立

持久强度曲线是在给定温度和应力下，进行试验所得到的一系列断裂时间数据绘制成的。温度、应力不同，其断裂时间也不一样，把这些原始数据用图解形式表示出来，就可以得到持久强度曲线。见图5.9-8。

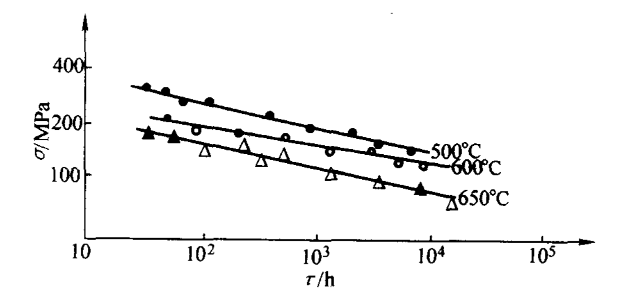


图5.9-8　持久强度曲线

持久强度曲线一旦建立，便可一目了然地在图中得知该材料的高温持久性能，即该材料的温度、应力和断裂寿命之间的内在联系。目前在实际应用中，工程上所用的持久强度指标都是通过公式计算和图解获得的。

(2) 持久强度极限的确定

应用前述方法建立了持久强度曲线之后，便可用内插法或外推法求出持久强度极限，见图5.9-9。

例如，图5.9-9中为某试验材料的持久强度曲线。如果要求得 $\sigma_{10^4}^{600}$ 的持久强度极限，可在断裂时间横坐标上，通过 10^4 h的点作与纵坐标的平行线，与持久强度曲线交于 K 点，然后通过 K 点作与横坐标的平行线，其交点 A，即为该材料要求取的持久强度极限值。

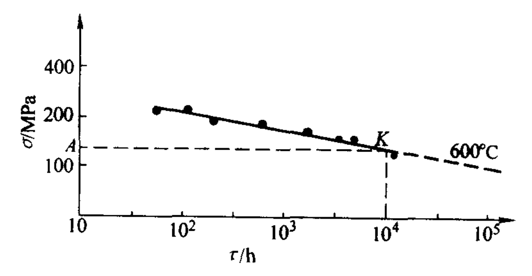


图5.9-9　持久强度极限的确定

如果采用最小二乘法计算，可避免人为误差，提高求值精度和工作效率。

(3) 持久强度的外推与评定

持久试验要进行的时间很长，有的长达几万小时。因此这样可贵的试验数据，必须进行慎重的整理与取舍。例如对于材料的断裂寿命过高或过低的异常数据，都要对材料的内在质量和试验过程中的异常情况进行综合分析和评估后，才能决定数据的统计与取舍。

持久强度的数据处理，就是将原始试验数据经过一定的图解或公式计算，获得实际工程上所需要的设计指标（一般为10万～20万小时的设计寿命）。由于材料的持久强度试验不可能做这么长时间，故需将短时试验的结果，通过试验公式进行处理，用外推方法求得长期持久强度。

持久强度外推技术是用提高应力和温度的方法得到中短时的断裂寿命，来推算材料长期性能。因此，正确建立温



度、应力和断裂时间三者之间的关系式，是进行持久强度数据外推的基础。目前常用的数据外推公式如下。

1）等温线外推法　这种方法认为材料在一定温度下，应力与断裂时间在双对数坐标上成直线关系。它是用较高应力下的短时试验数据外推较低应力下的长时性能，也就是说用应力换取时间。常用的经验公式为

$$\tau_r = A\sigma^{-B} \tag{5.9-13}$$

将上式两边取对数，即可得到

$$\lg\tau_r = \lg A - B\lg\sigma \tag{5.9-14}$$

式中，τ_r 为试样断裂时间，h；σ 为试验应力，MPa；A、B 为与材料和试验温度有关的常数。

根据这一关系式，将应力与其对应的断裂时间分别作为纵、横坐标描绘在双对数坐标纸上，用作图法或最小二乘法原理计算，即可求出持久强度值。

然而，国内外大量试验数据表明，在双对数外推公式中，常数 A、B 对于同一材料在同一温度下由于蠕变断裂机制的改变或由于高温应力下材料的组织变化而有所变化。在 $\lg\tau-\lg\sigma$ 坐标图上，试验点并不总是成直线分布，而是落在一条带有转折的曲线上。而这种转折往往难以预测。在一定温度下，有的钢种在数百小时就发生转折，有的钢种在几千到一万小时才发生转折，而有的钢种在数万小时尚未发生转折。见图 5.9-10、图 5.9-11、图 5.9-12。

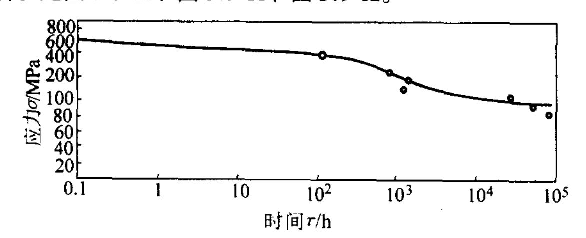


图 5.9-10　10CrMo910 钢 550℃的持久强度曲线

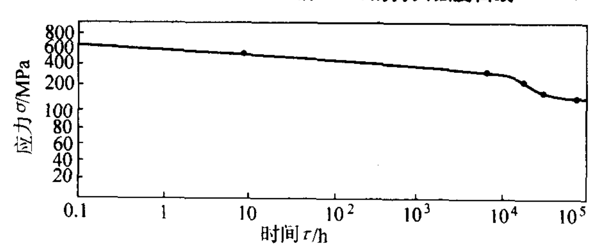


图 5.9-11　28NiCrMo44 钢 500℃的持久强度曲线

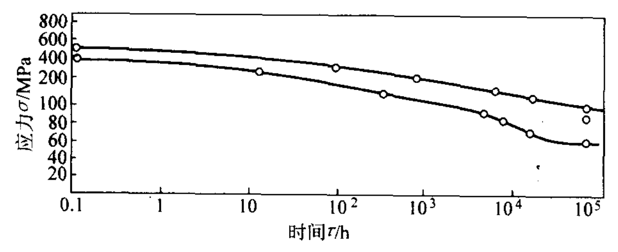


图 5.9-12　X15CrMoWVl21 钢 550℃和 600℃的持久强度曲线

由于在等温线法外推过程中有不可预测的曲线转折现象，即使试验获得的短期数据之间线性关系很好，也无法预计外推区的可靠，因为如果进行更长时间的试验，试验点并不按照直线分布而出现转折，那么直线外推性能结果就偏高了。从而出现了增加最长试验点的持续时间及改变外推系数的趋势。美国 ASTM E—139 等有关标准明确规定外推系数不能大于 3，这就增加了采用等温线法进行长时外推的困难。

2）时间-温度参数法　采用这种方法外推，是用较高温度下材料的断裂时间试验数据外推较低温度下的材料长期强度，即用“温度换取时间”。该法一般需要选取 3 个以上的温度在不同应力水平下进行试验。应力的选取应使试验时间达到允许外推的条件为准。

时间-温度参数（T.T.P）的一般表达式为 $F(\tau, t) = P(\sigma)$。P 称为时间-温度参数。$\sigma-P(\sigma)$ 关系曲线称综合参数曲线，不同温度和应力下得到的试验数据全部落在同一条综合曲线上，如应力一定，参数值 P 就确定了，高温下的短时试验与低温下的长时试验可以对应于同一个参数值 P。于是，根据高温下短时区的试验数据，就可确定 $\sigma-P(\sigma)$ 曲线（见图 5.9-13）。依据这条综合参数曲线的外推或内插，就可预测工作温度下设计期限的持久强度。

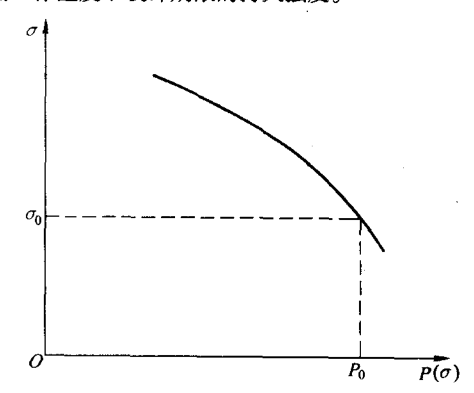


图 5.9-13　时间－温度参数综合曲线

由于提高温度，对于有转折特性的材料，工作温度下长时持久寿命的折点会提前出现，采用时间－温度参数（T.T.P）法进行持久强度试验数据处理及外推时，是将几个试验温度下获得的实际试验数据进行统计处理，显然其外推准确度比等温线法有所提高。

时间－温度参数（T.T.P）方法中，较常用的是拉森－米尔（Larson－Miller）和葛庭燧-唐恩（K－Dorn）所提出的两种方法。简称 $L-M$ 参数和 $K-D$ 参数法。

$L-M$ 参数法计算公式

$$T(C+\lg\tau_r) = P_{L-M}(\sigma) \tag{5.9-15}$$

式中，$P_{L-M}(\sigma)$ 为 $L-M$ 时间温度参数；T 为热力学温度或绝对温度，K；C 为与材料有关的常数；τ_r 为试样断裂时间，h。

采用 $L-M$ 法处理试验数据时，可以用同一应力不同温度下所得到的不同断裂时间求出 C 值，再用不同应力求参数 P_{L-M} 与 $\lg\sigma$ 之间的关系曲线，在该曲线上便可求取所需的持久强度值。持久强度 $L-M$ 参数曲线见图 5.9-14。

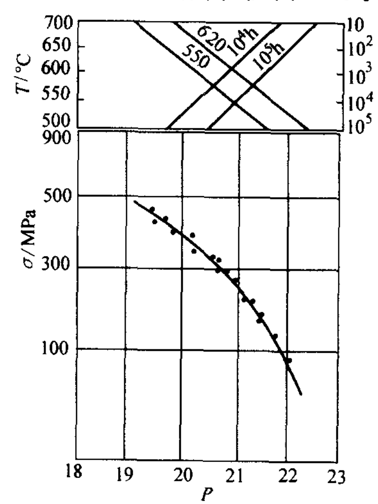


图 5.9-14　持久强度 L－M 参数曲线

K－D 参数法计算公式

$$P_{K-D}(\sigma) = \lg\tau_r - Q/(2.3R\times T) \tag{5.9-16}$$

式中，$P_{K-D}(\sigma)$ 为 K－D 参数；T 为热力学温度，K；Q 为蠕变激活能；τ_r 为试样断裂时间，h；R 为气体常数 1.968。

采用 K－D 法处理试验数据时，可先求出 Q 值，再用不同应力求参数。画出 $P_{K-D}(\sigma)$ 与 $\lg\tau$ 之间的关系曲线，同样在这条曲线上，可求得所需的持久强度数值。

L－M 法和 K－D 法外推步骤如下：

① 将各档温度下的试验数据列表。

② 根据表中所列的数据，利用不同温度下相同应力试验点的断裂时间，求常数 C 或 Q 值。

③ 把计算得到的常数 C 或 Q 值分别代入 L－M 和 K－D 法的计算公式，即可得到不同应力下的参数值。

④ 把求得的参数 $P(\sigma)$，按其相对应的应力和断裂时间，在 $\lg\sigma$ 与 $P(\sigma)$ 坐标纸上描点，即可绘得图 5.9-15 时间-温度参数综合曲线。

⑤ 根据需要的试验温度和断裂时间，计算得到的 $P(\sigma)$ 值，可在 $\lg\sigma-P(\sigma)$ 参数关系上找到相应的点，从而求取持久强度值。

随着外推技术的应用和发展，人们对比较成熟和了解的钢种，采用固定常数 C 或 Q（例如 $C=20$，…；$Q=7\ 000$，…）代入公式求取 L－M 或 K－D 参数值的方法计算材料持久强度。

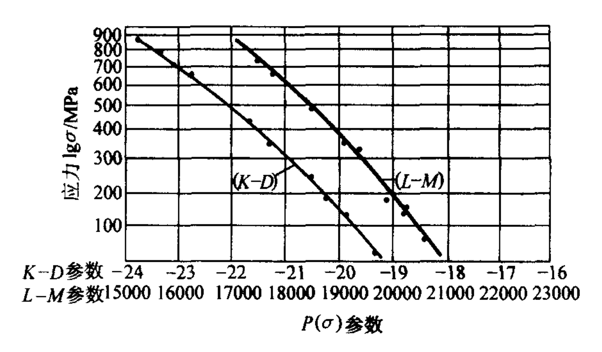


图 5.9-15 时间一温度参数综合曲线

大量实践证明，时间－温度参数法的估算精度高，效果好。有的采用求方差来检验原始试验点的拟合程度，使外推结果可靠性有较大提高。

例如，先有一组镍基超合金 Inconel－718 在不同温度下的应力－断裂时间曲线（图 5.9-16a），然后利用这组曲线整理成以应力和温度为坐标的恒定时间曲线（图 5.9-16b），再继而做出以时间和温度为坐标的恒定应力曲线（图 5.9-16c），这一组应力曲线在纵坐标 $\lg\tau$ 上的截距即为常数 C，图中指示 C 值为 25，由此得出 L－M 参数 $P=f(\sigma)=T_A(\lg\tau_r+25)$。根据 P 作组合曲线如图 5.9-16d，即可求出任何温度和时间下（将其折合成参数 P）的断裂应力；反之，如已知应力和温度，可求出材料的断裂时间。在没有现成的常数 C 值时，对多数金属材料取 $C=20$，来推测材料的持久强度。

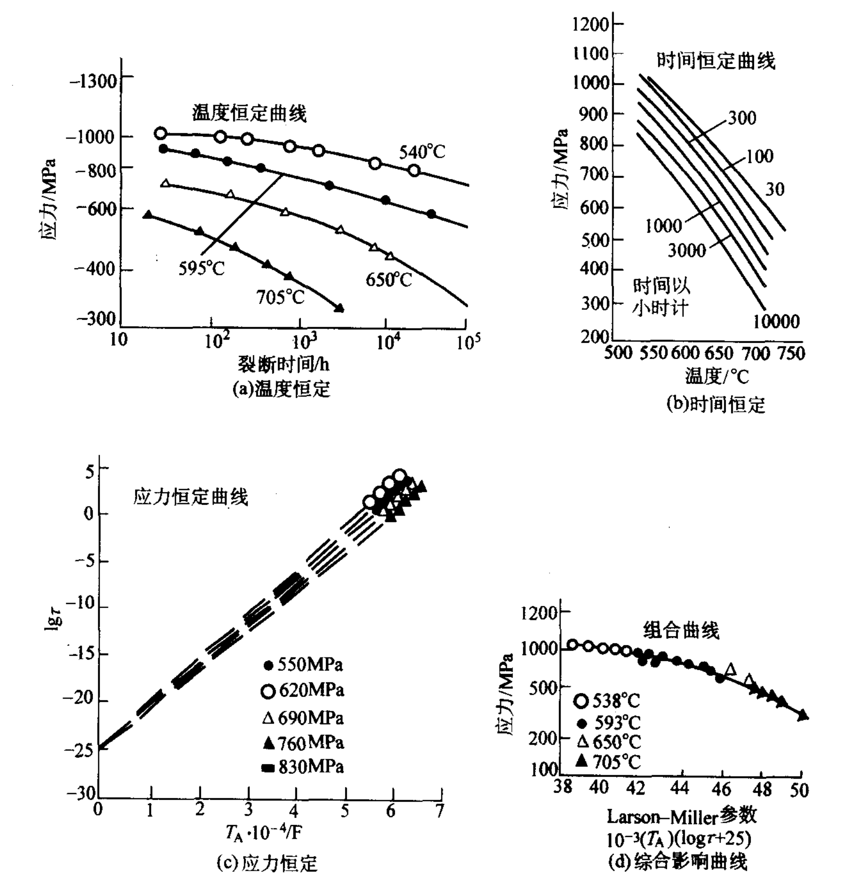


图 5.9-16 温度和时间对蠕变的综合影响 Larson－Miller 曲线



3　应力松弛试验

3.1　应力松弛

电站设备中，汽轮机汽缸、调速器门、锅炉管道、阀门等部件都是用螺栓连接的。经过拧紧的螺栓，在高温下使用，随着时间的延长，虽然螺栓总长度未变，但螺栓的拧紧力会逐渐减小。由于螺栓的张紧力的减小，致使部件配合应力降低，从而会产生蒸汽泄漏。这种紧固应力随时间增加不断下降的现象称为应力松弛，同样，零件在高温受压应力的情况下，也可观察到松弛现象。例如被压紧的弹簧，在固定压缩量时，弹簧的压紧力也会逐渐下降。

实际上，应力松弛现象是普遍存在的。为了保证设备的安全运行，对金属松弛行为的研究具有重要意义。同时，材料的松弛稳定性也是设计和选材的主要依据。

金属的应力松弛试验是在规定温度下，对试样施加试验力，在保持初始变形量恒定情况下，测定试样上的应力随时间而降低的曲线，如图 5.9-17 所示。

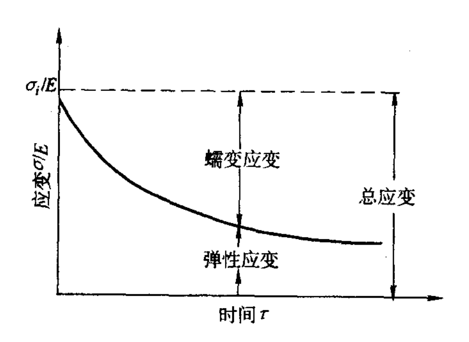


图 5.9-17　应力松弛曲线

应力松弛是蠕变的结果。蠕变现象是在温度和应力恒定的情况下，塑性变形随时间的增加而不断增加，而应力松弛现象是在温度和总应变量不变的情况下，由于弹性变形不断地转化为塑性变形，即逐渐发生蠕变，从而使初始应力不断下降。

因此，应力松弛可通过蠕变来计算。如将总应变 ε_t 分为弹性变形 ε_e 和塑性变形 ε_p 两部分，则

$$\varepsilon_t = \varepsilon_e + \varepsilon_p \tag{5.9-17}$$

式中，ε_t 为总变形；ε_e 为弹性变形；ε_p 为塑性变形；

在弹性限度内，松弛应力与相对变形成正比。在金属材料使用过程中，若有一部分的弹性变形转变成塑性变形的话，其弹性变形量就减小，弹性应力 σ 也随着下降，材料松弛将不可避免。

从图 5.9-18 可知，松弛曲线由两个阶段组成。在初始阶段，初应力下降很快，持续时间很短（见Ⅰ段），它是由微观和宏观应力梯度引起的材料扩散，这种靠扩散塑性的方法而进行的松弛称为应力松弛第一阶段。在此阶段内，应力降低与原始应力成正比。

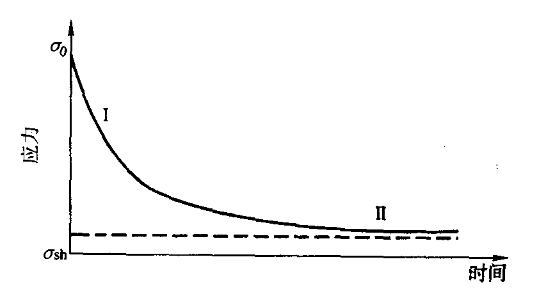


图 5.9-18　应力松弛曲线

松弛第二阶段见图中Ⅱ段，其应力下降的速度逐渐减慢，应力降低的数值与原始应力之间成直线关系。第二阶段是由组成金属的嵌镶块转动所引起的。

松弛过程也可把它看作应力不断降低的“多级蠕变”。人们认为松弛实质上是应力不断减小条件下的蠕变行为。蠕变是恒定应力长期作用下，塑性变形不断增加的过程；而松弛则是在保持总变形不变的情况下，其弹性变形量减小，塑性变形量相应增加。

3.2　应力松弛试验方法

根据应力松弛条件下的零件应力状态，进行应力松弛试验必须满足两个基本条件：一是在应力长期作用下保持试样总变形不变；二是能连续或定期测量出试样的应力（剩余应力）。要达到这两点可采用不同的方法，由于受力状态不同，已经提出了拉伸、压缩、弯曲和扭转等方法。我国用得较多的是拉伸和弯曲松弛试验方法。

（1）拉伸松弛试验

1）试样　拉伸松弛试验采用圆形截面试样，按国家标准 GB/T10120—1996《金属应力松弛试验方法》推荐的试样尺寸及形状见图 5.9-19。

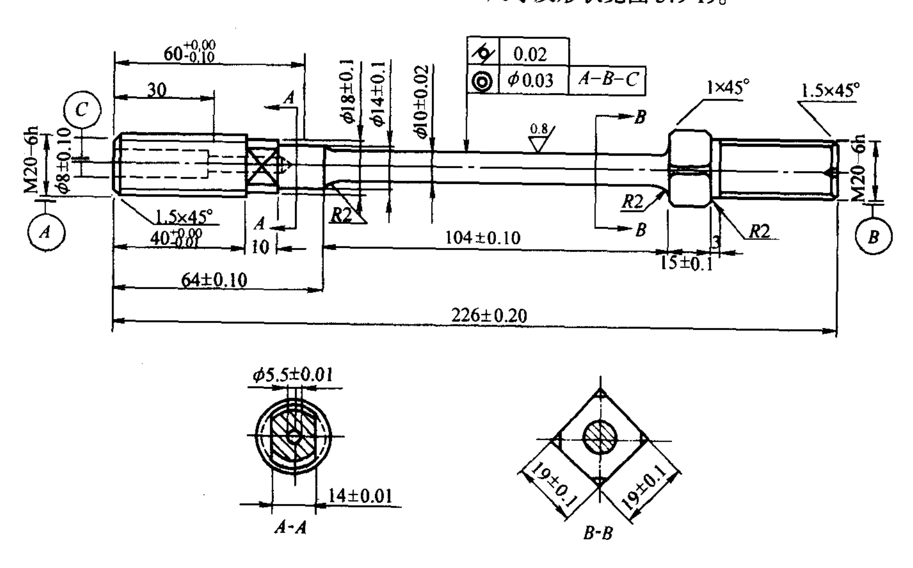


图 5.9-19　拉伸应力松弛试样



① 试样的切取与制备不应改变原始材料的冶金组织和力学性能，试样在整个加工过程中，不应使材料冷作硬化或受过热作用的影响。此外，试样头部的形状和尺寸应与引伸计固定方式或试样夹持方法相配合。

② 加工好的试样应按图纸要求，进行规范化的检查与测量，合格才能使用，检验的步骤如下：

a) 检查试样表面粗糙度及 R 过渡部分是否光滑，有无肉眼可见的伤痕与毛刺等。

b) 检测试样各部分尺寸及几何形状。

c) 试样两头端部按三级精度，用量规验收。

d) 用精度不低于 0.01 mm 的量具测量计算长度直径；用偏摆仪测量试样同轴度，其公差均应小于规定的范围。

2) 试验设备　拉伸松弛试验设备是由一台拉力松弛试验机和温度控制仪组成。试验机的工作原理见图 5.9-20。

试验时，试样 2 产生塑性变形驱动引伸计 3 动作，当试样伸长至一定长度时，调整器 5 触点闭合，电动机运转使加载弹簧 6 缩短，从而达到减荷。当试样恢复到原来长度时，电动机自动停止转动，负荷在另一水平上又固定下来。为了使试样总长度保持不变，卸载是自动进行的。

应力松弛试验机必须安装在无外来冲击和振动及温度变化很小的环境中。

3) 试验步骤

① 试样及热电偶的安装

a) 试样的螺纹端部旋入上下夹具螺孔时（不旋到螺孔底部），避免偏斜引起非轴向力。

b) 在试样标距附近及中部各绑 1 支热电偶测量试样温度。热电偶的热端应紧贴试样表面，并用石棉布包住以防止炉壁热辐射。此外，热电偶不应触及引伸仪，以免影响测量精度。

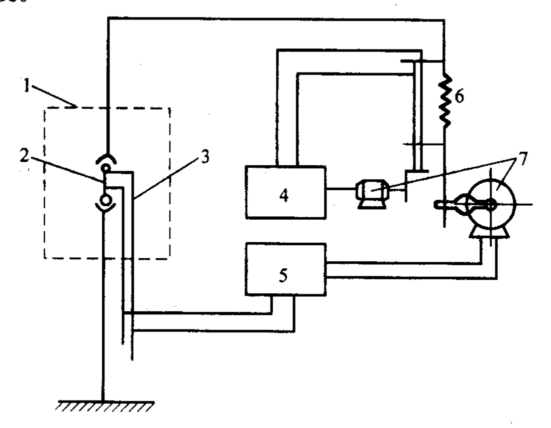


图 5.9-20　应力松弛试验机工作原理图

1—加热炉；2—试样；3—引伸计；4—指示器；5—调整器；6—弹簧；7—电动机

c) 引伸仪的安装要求与蠕变试验一样。

② 升、保温及加载

a) 在升温过程中，应施加小于初试应力 10% 的试验力，此应力不应超过 10 MPa。

b) 试样加热至规定温度的时间一般为 1 ~ 8 h，保温时间为 8 ~ 24 h，加热及保温总时间以炉温充分稳定为准。

c) 加荷应迅速而无冲击地施加全部试验力，施加全部试验力的时间不应超过 10 min。

d) 在零时间里应立即使试样初始变形保持恒定。因此，应在施加试验力过程中不断调整总变形恒定控制系统，以保持系统在零时间处于平衡状态。

③ 测量与记录　在拉伸松弛试验过程中，需要连续测量试验温度，定时记录试验力值，并检测试样的初始变形值。同时，松弛剩余应力的测定间隔应保证能明确地绘出应力松弛曲线。一般按 5 min、10 min、0.5 h、1 h、2 h、4 h、8 h、16 h、24 h，以后每隔 24 h 测量 1 次，并读取相应剩余应力值，做好记录，直到试验结束。

④ 试验结果的整理

a) 根据测得的试验数据，作出松弛曲线，并对其分析处理。

b) 对明显超差或由于温度、负荷和试样质量引起的异常试验数据进行科学合理的取舍。

c) 按拉伸松弛第二阶段直线部分，对试验数据进行外推，从而求得规定使用期限内的剩余应力值。

d) 对材料的松弛性能进行综合评估。

(2) 弯曲应力松弛试验

弯曲应力松弛试验中，应用广泛的是等应力环法，也是目前我国使用较多的一种方法。由于该法 1 次试验可做成批试样（一至数十只），加热炉均热带越长，试验时试样进得越多。

试环的厚度一定，其工作部分由两个半径分别为 28.6 mm 及 25.0 mm 的偏心圆构成，偏心距为 1.4 mm，以使环的径向宽度随截面与水平轴的夹角而变化。受载时在工作部分的所有截面中均具有相同的应力，试样的非工作部分截面积较大，其弹性变形可以忽略不计。试样加荷采用楔块插入环状试样的开口，造成试样内的固定应力，楔块厚度决定了张开力的大小，也就决定了试环计算部分的应力大小。试样加荷后，造成固定变形，在高温下进行保温，然后按一定的时间间隔测定其内部的剩余应力，从而获得材料的松弛性能。

1) 试样　弯曲应力松弛试验使用等弯距环状试样，根据国家标准 GB/T 10120—1996《金属应力松弛试验方法》推荐的试样尺寸见图 5.9-21。

① 试样取料时应从组织和力学性能考虑有代表性的部位，楔块材料与试样材料相同，最好取自同一批炉号。

② 试料的切取有两种方法。

a) 锻成 ϕ70 mm × 10 mm 以上的实心圆饼或在大于 ϕ70 mm的棒料上直接套取。

b) 锻成 9 mm × 15 mm 的扁钢，然后切段，弯成圆环，再焊接成圆。

③ 测量试样位移的标记应使用维氏硬度压头压出，为保证长期试验时压痕的清晰度，可在试样标记处固定耐热材料。

④ 试样楔块材料的形状和尺寸必须符合图纸规定要求（楔块厚度尺寸 K 由应力式（5.9-20）计算决定）。

2) 试验设备　弯曲应力松弛试验机没有现成的种类和型号，也无样机。由于设备结构简单，无须受力机构，所以国内大都是自行改制的，它是由 1 台卧式加热炉，配上 1 台自动温度控制仪组成。此外，还须配备 1 台测量位移开口尺寸的工具显微镜。见图 5.9-22。

3) 试验步骤

① 试样与热电偶的安装。进行弯曲应力松弛试验是将 1 组环状试验串在 1 根直径 10 mm 的耐热棒上，置于加热炉炉膛中央位置。试样是在悬挂状态下受热进行试验的。试样与热电偶的安装有以下要求：

a) 3 支热电偶分别绑扎在耐热棒预定标记的前、中、后 3 个位置，热端用石棉布缠绕包住，以防炉壁热辐射。

b) 为保证每个试样均匀受热，所有试样工作部分的内圆面都悬挂在耐热棒前、后两支热电偶的热端之内。

c) 试样加荷后的楔块要垂直向下，避免与热电偶、石棉接触而影响受力状态。

d) 装样用的耐热棒两端，应作好固定标记，使试样正确地安装在炉膛中央和均热带范围内。



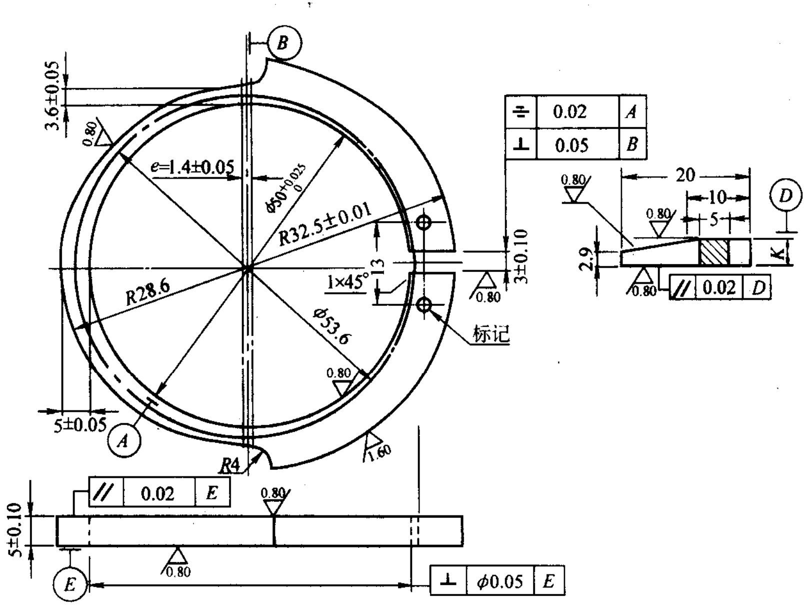


图 5.9-21 等弯矩环状弯曲应力松弛试样

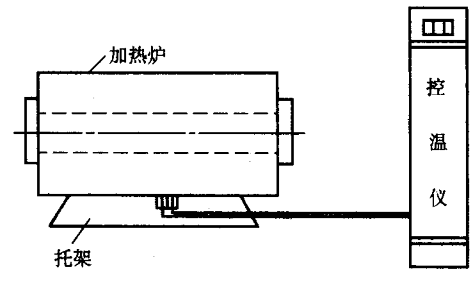


图 5.9-22 弯曲应力松弛试验设备

② 初应力确定与施加方法

a) 初应力的确定 松弛第一阶段，初应力的大小既影响应力降低的绝对值，也影响这一阶段的松弛速度。当试验温度低于 $0.5T_m$ 时（T_m 为材料熔点温度），初应力越高，剩余应力就越高，达到应力下降某一规定值 $\Delta\sigma_\tau$ 的时间也越短，而在松弛第二阶段，松弛速度趋于稳定，初应力大小对此阶段的松弛速度几乎没有影响，但当试验温度高于 $0.5T_m$ 时，初应力大小对松弛速度的影响就不一样。因此，一般初应力取为 $\sigma_0 \leqslant 0.8\sigma^t_{P0.2}$。但因材料不同，一定温度下的力学性能值相差较大，只有在 σ_0/σ^t_b 或 σ_0/σ^t_s 相等的情况下，才能对材料的松弛性能进行比较。因此，在确定初应力时，要根据零部件的使用温度、实际工况条件进行综合考虑。

b) 初应力的施加方法 用楔块插入环状松弛试样开口内，造成试样的固定应力（即松弛初始应力）。因此楔块厚度决定了张开力 Q 的大小，也就决定了试环计算部分的应力大小。试样加荷后，试环开口张开量 Δ 与环内相对应变 ε 的关系为

$$\varepsilon = A\Delta \tag{5.9-18}$$

式中，A 为常数 $A = 0.000\,583\ \mathrm{mm}^{-1}$。

根据胡克定律，试环内产生的初始弹性应力 σ_0 为

$$\sigma_0 = EA\Delta_0 \tag{5.9-19}$$

式中，σ_0 为初始应力，MPa；E 为材料试验温度下的弹性模量，MPa。

由此，当试验初应力确定之后，便可计算出试样环开口处需要张大的数值 Δ。

假设试环原开口尺寸为 q（试样图中定为 3 mm ± 0.1 mm），则楔块厚度 K 就等于

$$K = \Delta + q \tag{5.9-20}$$

由于加工试环开口和楔块尺寸有一定偏差，因此需要进行加荷试测。根据初始应力要求，把楔块多余部分磨去，满足张度 Δ 数值的要求。

试环加荷或测量荷的楔标距条件必须一致，每次插入楔块的方向和位置要统一，最好将楔块平面端部与试环开口外圆齐平，以避免测量结果的分散性。

③ 力值测量及计算

a) 压痕距离的测量 试环在加荷前，用工具显微镜测量两个维氏硬度压痕之间的原始距离 L_0。

将楔块插入试环开口后，其初始弹性张度 Δ_0 为

$$\Delta_0 = L_0 - L \tag{5.9-21}$$

式中，L 为试样压痕距离，mm；L_0 为试样插入楔块后，即加载后压痕距离，mm。

为保证测量精度，要以两个维氏硬度压痕各自两条对角线的交点为两个基准点，作为测量依据。

b) 剩余应力的计算 在试验过程中，试样经规定间隔时间，从炉内取出，冷却至室温后，卸下楔块，测量并记录两压痕之间的距离 L。然后重新插入楔块，使保持 L_0 值，重复以上试验程序，可得到不同时间（τ）下的 L_1，L_2，L_3，…。可应用下式计算剩余应力。

$$\sigma_{sh(\tau)} = E_\tau A\ (L_0 - L_\tau) \tag{5.9-22}$$

式中，$\sigma_{sh(\tau)}$ 为试验中规定时间试样的剩余应力；L_τ 为试验中规定时间在室温下除去楔块后测量的压痕间距离。

随着试验时间的延长，弹性张度（$L_0 - L_\tau$）的值逐渐减小，与其相对应的剩余应力也逐步降低

(3) 数据处理与评定

1) 数据整理与取舍

① 试验温度瞬间超过材料回火温度，试样作报废处理，数据无效。

② 试验过程中，偶然出现小故障，应根据测得的松弛剩余应力值的偏差大小，决定取用与否。

③ 在正常试验情况下，测得的松弛性能明显偏高或偏低的，应对试样的内在质量分析检查，并及时补做试验。

④ 试验后期出现一两次瞬时超温（10%～50%），之后又迅速处理恢复的，数据又偏离不大，考虑到试验很长时间，其结果作为参考，必要时补做一根为好。

总之，数据整理与取舍要做到科学、合理、经济、有效，要保证工程设计中应用数据的安全与可靠性。

2）松弛曲线的建立　金属材料通过较长时间的试验和在规定的间隔时间内测得的一系列剩余应力值，获得了大量的原始数据，把这些数据点描在应力－时间坐标上，再依次用光滑曲线将这些点拟合成松弛曲线，见图5.9-23。图中 σ_0 为初始应力，σ_{sh}、σ_{so}、v_s 分别为剩余应力、松弛应力和松弛速度。

松弛曲线建立后，便可获得某材料在试验温度下的松弛抗力，也就找到了温度、应力和试验时间三者的内在联系。

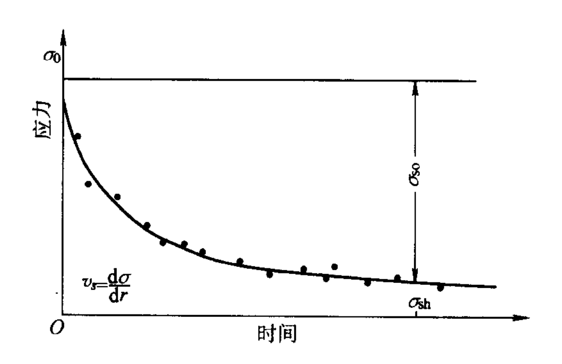


图 5.9-23　应力松弛曲线

3）外推与评定　与前述的高温性能试验一样，应力松弛试验时间不可能做得很长，一般达不到工程上的使用期限。因此要将试验数据进行外推，从而获得某一使用期限时的剩余应力值。

4　高温短时拉伸试验

4.1　高温短时拉伸性能

评定材料的高温力学性能时，虽然主要考虑其蠕变极限、持久强度极限和剩余应力，但在某些特殊情况下，如火箭、导弹上的零件工作时间很短，蠕变现象不起决定性的作用，又如制定钢的热锻轧工艺时，需要了解钢材的热塑性。因此，高温短时拉伸的力学性能数据就具有重要的参考价值。

高温短时拉伸试验主要测定材料在高于室温时的规定非比例伸长应力 σ_p、上屈服强度 σ_{sU}、下屈服强度 σ_{sL}、抗拉强度 σ_b、断后延伸率 δ 及断面收缩率 φ 等性能指标。在一般拉伸试验机上，若加装管式电炉及测量和控制温度的仪表等装置就可进行试验。

4.2　高温短时拉伸试验方法

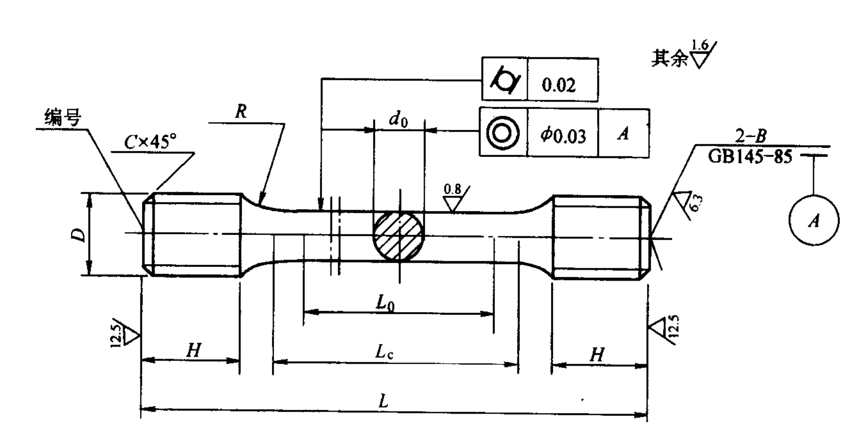
（1）试验试样

试样的形状与尺寸取决于金属产品的形状和尺寸。通常从产品、压制坯或铸锭切取样坯，机加工成试样。但具有等横截面积的产品（型材、棒材、线材等）和铸造试样（铸铁和铸造非铁合金）可以不经机加工而进行试验。试样横截面可以为圆形、方形、矩形、圆环形，在特殊情况下可以为某些其它形状。可以使用平行长度上带小圆台或凸台的试样。凸台形状可按引伸计需要设计。上、下两凸台宽度中心线间的距离为原始标距。

试样原始标距与原始横截面积为 $L_0 = K\sqrt{S_0}$ 关系时称为比例试样。国际上所使用的比例系数 K 的值为5.65。原始标距不小于15 mm。当原始横截面积太小，以至采用比例系数为5.65时的值不能符合这一最小要求时，可以使用较高的值（优先用11.3）或采用非比例试样。非比例试样的原始标距与原始横截面积无固定关系。试样的尺寸公差应符合相应的要求。

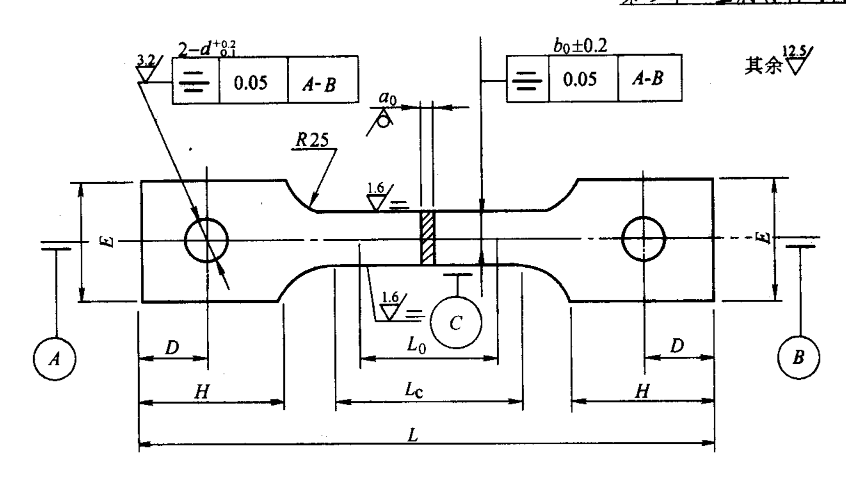
机加工试样：如试样夹持端与平行长度尺寸不同，在它们之间应有过渡圆弧。过渡半径的尺寸很重要，如相应的国标附录中对过渡半径未作规定时，建议在产品标准中规定。试样夹持端的形状应适合于试验机夹头。试样轴线应与力的作用中心线重合。对于无过渡圆弧试样，夹头间的距离均应大于原始标距（L_0）。

常用的高温拉伸试样如图5.9-24、图5.9-25。



试样号	d_0	D	C	R	L_0	L_c	H	L	B
GR1	$\phi10\pm0.03$	M16—6 h	2	10	50	60	20	114	B1.6/5
GR2	$\phi5\pm0.03$	M12—6 h	2	5	25	30	15	70	B1.6/5
GR3	$\phi4\pm0.03$	M8—6 h	1	4	20	24	10	51	B1/3.15

图 5.9-24　圆形比例试样



试样号	a_0	b_0	E	H	D	d	L_o	L_c	L
GP1	0.5 ~ 1.0	15	38	45	22	ϕ10	$L_0 = 5.65\sqrt{S_0}$	37	169
GP2	> 1.0 ~ 2.0							46	178
GP3	> 2.0 ~ 3.0							53	185
GP4	> 3.0 ~ 4.0							59	191
GP5	> 4.0 ~ 5.0	20	50	60	30	ϕ15		76	243
GP6	> 5.0 ~ 6.0							82	248
GP7	> 6.0 ~ 7.0							87	253
GP8	> 7.0 ~ 8.0							91	257
备注	试样原始标距按标称尺寸计算。								

图 5.9-25 矩形比例试样

(2) 试验设备

1) 试验机　试验机的准确度级别应符合 GB/T 16825—1997 的最新要求，并应为 1 级或优于 1 级，试验机测力准确度级包括力值准确度、重复性、分辨力等项误差的校验。用于拉伸试验的试验机应在拉力方式下进行校验，不应以压力校验代替拉力校验。

2) 引伸计　引伸计应符合 GB/T 12160—2002 的规定。测定 σ_e、σ_{sU}、σ_{sL}、σ_p 用一级引伸计，其它性能可用二级引伸计，优先选用能测量试样两个侧面伸长的双面引伸计。引伸计的标距不应小于 10 mm。引伸计伸到炉外的部分应能防止气流干扰。以使受室温环境的影响减至最小。

3) 加热装置　加热装置应能使试样加热到规定温度。温度的允许偏差和温度梯度见表 5.9-1。

表 5.9-1 温度的允许偏差和温度梯度 ℃

规定温度	允许偏差	温度梯度
≤600	±3	3
600 ~ 800	±4	4
800 ~ 1 100	±5	5

加热炉均热区应不小于试样标距长度的两倍。检查加热炉均热区的温度梯度时，在规定的均热区长度上至少绑扎五支热电偶测量。

对于高于 1 100℃的试验，温度偏差应由有关双方协商确定。

试样装入炉内后，一般应在 1 h 内加热至规定的试验温度，并应避免温度超过规定温度上限。

4) 温度测量装置　热电偶测温端应与试样表面有良好的热接触，并避免加热体对热电偶的直接热辐射。当试样标距小于 50 mm 时，应在试样平行长度内两端各固定一支热电偶；标距等于或大于 50 mm，应在平行长度的两端及中间各固定一支热电偶。如果从经验中已知加热炉与试样的相对位置保证试样温度的变化不超过表 5.9-1 规定时，热电偶的数目可以减少。

若热电偶测温端直接固定于加热炉内时，必须经校验以保证指示温度与试样表面温度的一致性，当其温度一致时再计保温时间。

温度测量装置应具有不大于 1℃的分辨力，且具有 ±2℃的准确度。温度测量系统应进行定期校验。

(3) 试验条件

在测定屈服强度 σ_s、上屈服强度 σ_{sU}、下屈强度 σ_{sL} 和规定非比例延伸强度 σ_p 时，试验速率规定如下：试验开始至达到屈服强度期间，试样的应变速率应在 0.001 ~ 0.005 min^{-1} 之间尽可能保持恒定。当试验系统无能力控制应变速率时，应调节应力速率，使在整个弹性范围内试样应变速率保持 0.003 min^{-1} 以内，任何情况下，弹性范围内的应力速率不应超过 (300 N/mm^2) /min。当试验系统无能力控制应变速率时，采用试验机夹头空载移动速率为 $0.02L_c$/min。

测定抗拉强度时，试样的应变速率应在 0.02/min 至 0.20/min 之间尽量保持恒定。如同一试验中也测定屈服强度，则要求的应力速率的改变应均匀连续。

(4) 试验步骤

1) 原始横面积 (S_0) 的测定　原始横截面积的测量准确度取决于试样的尺寸和类型。

对于圆形横截面试样，应在标距的两端及中央处两个互相垂直方向各测一次，取其算术平均值。用三个平均直径中的最小值计算圆形试样原始横截面积。

矩形试样横截面的宽度和厚度应在标距的两端及中央处

测量。取用三处测得的横截面积中的最小值。

管材纵向弧形试样横截面壁厚和宽度应在标距两端及中间处测量。取用三处测得的横截面积中的最小值。

全截面管段试样横截面的外径应在其一端两个相互垂直的方向各测一次，取其算术平均值。在同一端相互垂直方向测量四处管壁厚度，取其算术平均值。用平均外径和平均厚度计算的横截面积作为标距内的原始横截面积。

2）试样的加热　将试样逐渐加热至规定温度，加热过程中，试样的温度不应超过规定温度上限，达到规定温度后至少保持 10 min，然后调整引伸计零点。

3）施加试验力　当伸长测量设备已经稳定后，应对试样无冲击地施加力，力的作用应使试样连续产生变形。试验力轴线应与试样轴线一致，以使试样在标距内的弯曲或扭转减至最小。

（5）试验结果

1）断后伸长率 δ 的测定　在室温下，将试样断裂部分紧密对接在一起，使其轴线处于同一直线上。应使用分辨力足够的装置测量断后伸长，准确至 0.25 mm。

测定小于 5% 的断后伸长率时，应使用引伸计。

如断裂处与邻近的标距标记的距离不小原始标距的 1/3，测量数据有效。如小于原始标距的 1/3，应采用移位法测定。但断后伸长率大于或等于规定值，不管断裂位置处于何处，测量均为有效。

当使用引伸计测量断后伸长和断裂的总伸长时，引伸计标距（L_e）应等于原始标距（L_0）。

如果数据采集系统能够自动测量伸长，则无需作标距标记。在此情况中，所测量的伸长是总伸长，因而应扣除弹性伸长部分，以便得到断后伸长率。

断后伸长率（%）按式（5.9-23）计算

$$\delta=\frac{L_u-L_0}{L_0}\times100\% \qquad (5.9\text{-}23)$$

式中，L_u 为断后标距的伸长，mm；L_0 为原始标距，mm。

仅当试样标距或引伸计标距、试样形状、试样原始横截面积相同，或当比例系数（K）相同时，断后伸长率才有可比性。

2）断面收缩率 φ 的测定　在室温下，将拉断的圆形横截面试样在断裂处紧密对接在一起，使其轴线处于同一直线上，在其直径最小处的两个互相垂直方向测量直径，用其算术平均值计算最小横截面积。

矩形横截面试样、弧形横截面试样、管状试样和直径小于 3 mm 的试样，一般不测定其断面收缩率。

断面收缩率按式（5.9-24）计算

$$\varphi=\frac{S_0-S_u}{S_0}\times100\% \qquad (5.9\text{-}24)$$

式中，S_u 为断裂后的横截面积，mm^2；S_0 为原始横截面积，mm^2。

3）规定非比例延伸强度（σ_p）的测定　根据力－伸长曲线图测定规定非比例延伸强度，在曲线图上划一条与曲线的弹性直线段平行、且在横座标轴上与此直线段的距离等于规定非比例延伸率，例如 0.2% 的平行线，此平行线与曲线的交点给出相应于规定非比例延伸强度的力。用此力除以原始横截面积（S_0）得到规定非比例延伸强度（见图 5.9-26）。

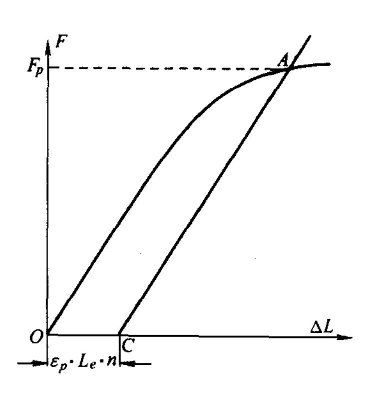
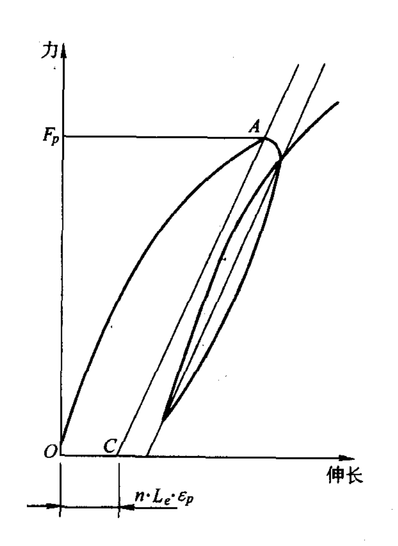


图 5.9-26　图解法测定非比例延伸强度的力

绘制力－伸长曲线的准确度很重要。曲线可以用自动记录或人工方法绘制。

当力－伸长曲线的直线部分不明确时，推荐采用滞后环法：对试样连续施力至预期的规定非比例延伸强度后，将力降至约为已达到力的 10%，然后再施加力，直至超过原来达到的力。过滞后环画一直线，然后经过横轴上与曲线原点的距离等于所规定非比例延伸率的点，作此直线的平行线。平行线与曲线的交点给出相应于规定非比例延伸强度的力。此力除以试样的原始横截面积（S_0）即为规定非比例延伸强度（见图 5.9-27）。



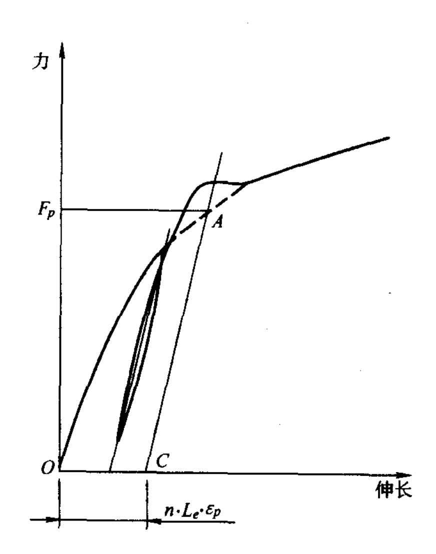


图 5.9-27　滞后环法测定非比例延伸强度的力



日常一般试验允许采用绘制力-夹头位移曲线的方法测量非比例延伸率等于或大于0.2%的规定非比例延伸强度。仲裁试验不采用此方法。

4）屈服强度 σ_s、上屈服强度 σ_{sU} 和下屈服强度 σ_{sL} 的测定

① 图解法　试验时记录力-伸长曲线或力-位移曲线。从曲线图读取力首次下降前的最大力和不计初始瞬时效应时屈服阶段中的最小力或屈服平台的恒定力。将其分别除以试样原始横截面积（S_0）得到上屈服强度、下屈服强度和屈服强度。仲裁试验采用图解法。

② 指针法　试验时，读取测力度盘指针首次回转前指示的最大力和不计初始瞬时效应时屈服阶段中指示的最小力或首次停止转动指示的力。将其分别除以试样原始横截面积（S_0）得到上屈服强度、下屈服强度和屈服强度。

5）规定残余延伸率（ϵ_r）的验证试验　试验时，试样达到规定温度并保温后，首先对试样施加约10 MPa应力相应的预拉力，调整引伸计的零点读数。然后对试样连续施加试验力至规定应力对应的力。保持试验力10～12 s，然后卸除力，验证其残余延伸是否超过规定的残余延伸率。

6）抗拉强度（σ_b）的测定　图解法或指针法测定抗拉强度：试样在拉伸下断裂，从记录的拉伸曲线图上确定试验过程中达到的最大力或从测力度盘上读取最大力。用最大力除以试样原始横截面积得到抗拉强度。

试验测定的性能结果数值应按照有关标准的要求进行修约。如无具体要求，应按照表5.9-2的要求进行修约。

表5.9-2　高温拉伸性能结果数值的修约间隔

性能	范围	修约到
σ_b、σ_{sU}、σ_{sL}、σ_p	≤200 MPa 200～1 000 MPa >1 000 MPa	1 MPa 5 MPa 10 MPa
δ	≤10% >10%	0.5% 1%
φ	≤25% >25%	0.5% 1%

编写：杨晓华（福州大学）



参 考 文 献

1 石德珂，金志浩编．材料力学性能．西安：西安交通大学出版社，1998
2 机械工业部科技与质量监督司，中国机械工程学会理化检验分会编．机械工程材料测试手册．沈阳：辽宁科学技术出版社，2001
3 机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会编．力学性能试验．上海：上海科学普及出版社，2005



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 26 卷 材料表征与检测技术

第 6 篇

材料化学性能测试

主　编　杨　武　李光福

编　写　杨　武　黄中艺　阎永京　黄春波

李光福　周润培　钱建华

审　稿　中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 金属材料的耐腐蚀性能测试

1 概述

1.1 金属材料的耐腐蚀性能测试的目的

金属材料的耐腐蚀性能测试通常可简称为“腐蚀试验（或腐蚀测试）”，或“耐蚀性试验（耐蚀性测试）”。金属腐蚀是金属材料与环境间的物理－化学相互作用，其结果使金属材料的性能发生变化，并常可导致材料、环境或由它们作为组成部分的技术体系的功能受到损伤。影响金属材料耐蚀性的自身因素包括材料种类及其热力学稳定性、化学成分、组织结构、表面状态、内部应力等，环境因素包括介质中的氧化剂（如溶解氧等）、离子的特性和浓度、pH值、缓蚀剂或其他添加剂、流速、温度、微生物、辐照等。此外，体系的几何因素、不同材料相互接触引起的电偶效应等也是影响腐蚀的重要因素。

上述这些因素的组合和变化，构成了错综复杂的金属材料腐蚀条件和表现形式，因此，要制订出能满足所有试验目的的通用试验方法，显然是不现实的，只能根据腐蚀试验的明确目的和客观条件的可能性，制订出具体的腐蚀试验方法。

腐蚀试验的目的，一般有以下几方面：

1）作为管理生产工艺、控制产品质量的检验性试验。试验方法并不一定符合使用条件，但要求试验结果有良好的再现性。许多特殊腐蚀试验，例如不锈钢晶间腐蚀试验、黄铜季裂试验、镀锌钢板的盐雾试验等，即为此目的服务。

2）从现有的材料中选择出最适合于给定介质浓度和温度等条件下使用的材料。

3）估计某种材料在给定介质条件下的使用寿命。

4）确定材料腐蚀产物对介质造成污染的可能性或污染程度。

5）在研制开发新的耐蚀材料时，弄清化学成分、加工工艺等因素的变化对耐蚀性能的影响，确定适用的介质类型及条件范围（例如，通过试验绘制出新的耐蚀合金在介质中以浓度—温度为坐标的等腐蚀曲线）。

6）进行腐蚀机理与腐蚀规律的研究。

7）分析腐蚀失效事故的原因，寻找解决问题的方法。

8）选择有效的防腐蚀措施并估计其效果。

9）对工厂设备的腐蚀状态进行间断的或连续的监视性检测，进而控制腐蚀的发生和发展。

1.2 腐蚀试验的分类

为了达到上述的试验目的，目前使用的试验方法，按照材料与环境介质的相互关系，大致可以分为实验室试验、现场试验和实物试验三大类。

（1）实验室试验

在实验室内，有目的地将专门制备的材料（一般为小型的试样）在人工配制的、受控制的环境介质条件下进行腐蚀试验，称为实验室试验。其优点是：可以充分利用实验室测试仪器及控制设备的精确性；可灵活地选择试验条件和进行试验的时间；可自由选择试样的大小和形状；可以严格地分别控制各个影响因素；试验时间较短；试验结果的重现性较好等。实验室试验适宜于作为材料的筛选试验，也可用以预测在实际条件下材料的耐蚀性能。

实验室试验方法又可分为加速试验和模拟试验两大类。

加速试验方法是要求在较短的时间内测定材料发生某种类型的腐蚀的倾向，或若干种材料在指定条件下的相对耐蚀性次序，一般只能达到相互比较、筛选或检验产品质量的目的。

在制订加速试验方法时，只能将实际条件下的一个或少数几个控制性因素进行强化，而不应引入实际条件下并不存在的因素（特殊腐蚀试验除外），也不能因为引入了加速因素而改变实际条件下原来的腐蚀机理，否则会从谬误的试验结果得出错误的结论。

为了加速腐蚀过程的进行，常用的方法有如下几种：

1）适当增加介质中某些组分的浓度。例如在中性介质中增加溶解氧量、含盐量，酸性介质中增加氢离子活度等；

2）增加发生腐蚀过程的次数。例如在变温变湿频繁的试验箱中试验以模拟大自然凝露和蒸发过程；

3）人为地缩短腐蚀过程中的诱导期。例如采用预制裂缝试样进行应力腐蚀破裂试验，节省了裂纹萌生所需的时间；

4）提高反应的几率和速度。例如搅拌溶液和升高温度；

5）强化材料对腐蚀的倾向。例如将铬镍奥氏体不锈钢进行敏化处理，以强化合金对晶间腐蚀的敏感性；

6）用电化学方法加速腐蚀过程的进行等。

在需要和条件许可的情况下，建立起某些加速腐蚀试验结果与实际条件下长时间试验结果之间的对应关系，对于发展加速试验方法和应用试验结果来说都是非常有益的。

模拟试验方法是在实验室的小型模拟装置中，尽可能精确地人工模拟自然界或生产中所遇到的各种介质及条件，或在专门规定的有决定意义的介质条件下进行试验。

实验室试验往往不易重复出金属构件在实际使用条件下的结果，这是因为两者之间有如下差别：

1）试样与实物的差别。例如模拟焊接试样与实物焊接接头受焊接热过程影响的面积比和所受的应力均不相同；

2）腐蚀介质组分的差别。例如海水中的无机和有机物质以及海生物等就不易在人工海水中模拟出来；

3）尺寸的差别，这也导致腐蚀几率等的差别。例如在大面积上发生钝化膜局部破坏（例如，点蚀）的几率比在小面积上发生的几率大得多。

鉴于上述这些原因，有时需在实验室试验的基础上进一步进行现场试验或实物试验。

（2）现场试验

将专门制备的试样置于现场的自然条件或使用条件下进行的腐蚀试验称为现场试验。如大气腐蚀试验、海水腐蚀试验、土壤腐蚀试验和在生产设备中的挂片试验等。这类试验更接近于生产使用实际，试验结果比较可靠，试验本身也比较简单。但是现场试验中的环境因素难以控制，腐蚀条件变化较大，结果的重现性往往较差，且试验周期较长。此外，现场试验用试样与实物状态之间同样存在很大差异。

（3）实物试验

实物试验（也称为使用试验）是将被试的材料制成实物

样件、设备或整套小型试验性装置，安装在现场的实际应用条件下进行的腐蚀试验，是在材料的研制和设计基本完成之后用于考核其长期使用效果，为定型纳标所必须的试验阶段。实物试验不仅解决了试验室试验或现场试验中难以全面模拟的条件，而且把构件在加工过程中所受的影响也包括进去，能比较全面地反映出材料在实际使用条件下的耐蚀性能，因此是对新选或新发展的材料的耐蚀性能的最终考验。这类试验的缺点是试验周期长、费用大，且不易获得定量的结果，只能作定性评定考核。

以上三类试验方法，用途各有不同，也各有利弊，必须根据不同的目的和要求加以选择采用。

限于篇幅，本章仅介绍一些主要的金属腐蚀实验室测试方法。

1.3 制备腐蚀试验试样的一些原则和方法

ASTM 标准 G1 – 90《制备、清洗和评价腐蚀试验试样》建议了制备裸露固态金属试样、清除试验后的腐蚀产物以及评价已发生的腐蚀损伤的试验规程。其中以下一些有关试样制备的原则和方法可供参考。

1）对于模拟暴露于服役环境的实验室腐蚀试验而言，采用与服役状况类似的商品表面可获得最有意义的结果。

2）试样上应以下列方法之一制作标记。

① 钢印法（打钢号）　多数金属可用此法，需注意的是可能产生局部应变区及标记区表面铁沾污的可能性；

② 电刻法　用于预计腐蚀损伤较小时，要注意试验过程中由于腐蚀而丢失标记的可能性；

③ 边沿切口法　特别适用于预期腐蚀严重及腐蚀产物堆积的场合，例如钢的长期大气和海水浸泡试验；试样边缘磨制小缺口的标记方法也可用于脆性材料或对应力腐蚀敏感的材料；

④ 钻孔法　适用于预期腐蚀严重、腐蚀产物堆积及严重结垢场合，注意不要采用冲孔方法以免产生残余应变；

⑤ 外加标签法　若要求试样制备后，表面不变形，例如对带涂层的表面进行试验时，可用金属或塑料线将标签固定在试样上，要注意在试验环境中标签和固定线不能被腐蚀或降解以及标签、线和试样之间不能产生电偶作用。

此外，局部浸泡试样的标记应在未浸渍部分。

3）试样表面制备的一般程序

① 在有机溶剂或热碱清洁剂中脱脂。注意：热碱和氯化了的溶剂可能对某些金属产生侵蚀作用；在试验前后的清洗工序中，采用超声波清洗是有益的；

② 若试样表面有氧化物或锈蚀，可在适当溶液中酸洗。注意：酸洗可能引起某些材料的局部腐蚀；

③ 试样表面采用砂纸打磨或研磨剂研磨，试样边缘也应打磨以去除毛刺；

④ 充分清洗，热风吹干或烘干，储存在干燥器中待用。

4）若试样制备过程会改变金属的冶金状态，则应选择其它方法，或进行随后的处理以校正其冶金状态。例如，若试样是从薄板上剪切下来的，其剪切边缘应采用锯、铣、磨等方法将因剪切而变形的部分或毛刺去掉，并用热处理方法消除冷加工变形和硬化对耐蚀性的影响。

5）清洁干燥的试样应测量尺寸及称重。尺寸测量一般精确到第 3 位有效数字，质量测量一般精确到第 5 位有效数字。

1.4 腐蚀产物的清除方法

采用失重法评定材料的耐蚀性能时，在腐蚀试验结束取出试样后，首先应仔细观察、记录试样表面情况，再清除腐蚀产物，然后将试样洗净、烘干后称重，以计算腐蚀速度。

我国国家标准 GB/T 16545 – 1996（idt ISO 8407：1991）“金属和合金的腐蚀：腐蚀试样上腐蚀产物的清除”以及 ASTM 标准 G1 都规定了腐蚀产物的清除操作方法。

清除腐蚀产物的方法有机械法、化学法和电解法。

机械方法包括：擦洗、刷洗、刮洗、超声波法、机械震动和冲击喷丸（喷砂、喷水）处理等，其中最常用的方法是将试样放在流水中冲洗并用橡皮或毛刷擦（刷）除腐蚀产物。在腐蚀产物容易脱落时，采用此法已能满足要求。若擦洗后附在试样表面的腐蚀产物仍然很多，或是要求清洁表面及需要检查局部腐蚀情况时，需进一步采用其它更强烈的机械处理方法，或化学法，或电解法清除。在采用这些方法时，应该有未经腐蚀的空白试片作比较，以确定这些方法所造成的失重误差。

表 6.1-1 和表 6.1-2 分别列出了去除腐蚀产物的化学和电解清洗方法（GB/T 16545—1996）。注意：①采用这些清洗方法时，都要求去除腐蚀产物的表面与液面保持垂直，这样可使清洗过程中在水平面上释放的任何气体极少保留下来，从而使清洗过程变得均匀一致；②用危险物质（例如氰化物、三氧化铬、锌粉）操作时，必须采取必要的安全保护措施。

在全面腐蚀中，一般均采用重量法所得到的腐蚀速度作为评定金属耐蚀性能的主要指标。腐蚀速度的单位常采用 $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$（即单位面积在单位时间内腐蚀损失的质量，用 k 表示）或 $mm \cdot a^{-1}$（即每年腐蚀损失的平均深度，用 R 表示），两者的关系是

$$R = 8.76 \times \frac{k}{\rho}$$

式中，$8.76 = \frac{24 \times 365}{1\,000}$ 为换算系数；ρ 为金属的密度，$g \cdot cm^{-3}$。

表 6.1-1　清除腐蚀产物的化学清洗方法

代号	材料	化学药品	时间	温度	备注
C.1.1	铝及铝合金	50 mL 磷酸（H_3PO_4，$\rho = 1.69$ g/mL） 20 g 三氧化铬（CrO_3） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 ~ 10 min	80℃至沸点	如有残余腐蚀产物膜，需用下述硝酸法继续处理
C.1.2		硝酸（HNO_3，$\rho = 1.42$ g/mL）	1 ~ 5 min	20 ~ 25℃	用此方法去除新形成的沉积物和疏松的腐蚀产物，可避免造成过多的去除金属基体的反应



续表 6.1-1

代号	材料	化学药品	时间	温度	备注
C.2.1	铜及铜合金	500 mL 盐酸（HCl，$\rho = 1.19$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 ~ 3 min	20 ~ 25℃	用纯氮对溶液脱氧，以减少对金属基体的损害
C.2.2		4.9 克氰化钠（NaCN） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 ~ 3 min	20 ~ 25℃	用于上述盐酸法不能去除的硫化铜腐蚀产物
C.2.3		100 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 ~ 3 min	20 ~ 25℃	处理前，先去除松散的腐蚀产物，以减少铜再沉积在试样表面上
C.2.4		120 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 30 g 重铬酸钠（$Na_2Cr_2O_7 \cdot 2H_2O$） 加蒸馏水配制成 1000 mL 溶液	5 ~ 10 s	20 ~ 25℃	去除硫酸处理后的再沉积铜
C.2.5		54 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	30 ~ 60 min	40 ~ 50℃	用纯氮对溶液脱氧。建议刷去试样表面的腐蚀产物，然后重新浸泡 3 ~ 4 s
C.3.1	铁和钢	1 000 mL 盐酸（HCl，$\rho = 1.19$ g/mL） 20 g 三氧化锑（Sb_2O_3） 50 g 氯化锡（$SnCl_2$）	1 ~ 25 min	20 ~ 25℃	强烈搅拌溶液或刷洗试样。某些情况下，需要延长时间
C.3.2		50 g 氢氧化钠（NaOH） 200 g 锌粒或锌屑 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	3 ~ 40 min	80 ~ 90℃	锌粉暴露于空气中能自燃，使用时应特别小心
C.3.3		200 g 氢氧化钠（NaOH） 20 g 锌粒或锌屑 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	30 ~ 40 min	80 ~ 90℃	锌粉暴露于空气中能自燃，使用时应特别小心
C.3.4		200 g 柠檬酸铵［$(CN_4)_2HC_6H_5O_7$］ 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	20 min	75 ~ 90℃	
C.3.5		500 mL 盐酸（HCl，$\rho = 1.19$ g/mL） 3.5 g 六次甲基四胺 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	10 min	20 ~ 25℃	某些情况下，需要延长时间
C.4.1	铅及铅合金	10 mL 乙酸（CH_3COOH） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	沸点	
C.4.2		50 g 乙酸铵（CH_3COONH_4） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	10 min	60 ~ 70℃	
C.4.3		250 g 乙酸铵（CH_3COONH_4） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	60 ~ 70℃	
C.5.1	镁及镁合金	100 g 三氧化铬（CrO_3） 10 g 铬酸银（Ag_2CrO_4） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 min	沸点	使用银盐是为了沉淀氯化物
C.5.2		200 g 三氧化铬（CrO_3） 10 g 硝酸银（$AgNO_3$） 20 g 硝酸钡［Ba $(NO_3)_2$］ 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 min	20 ~ 25℃	使用钡盐是为了沉淀硫化物
C.6.1	镍及镍合金	150 mL 盐酸（HCl，$\rho = 1.19$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 ~ 3 min	20 ~ 25℃	
C.6.2		100 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 ~ 3 min	20 ~ 25℃	





续表 6.1-1

代号	材料	化学药品	时间	温度	备注
C.7.1	不锈钢	100 mL 硝酸（HNO_3，$\rho = 1.42$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	20 min	60℃	
C.7.2		150 g 柠檬酸铵［$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$］ 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	10 ~ 60 min	70℃	
C.7.3		100 g 柠檬酸（$C_6H_8O_7$） 50 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 2 g 缓蚀剂（二原甲苯基硫脲或喹啉乙基碘或 β-萘酚喹啉） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	6℃	
C.7.4		200 g 氢氧化钠（NaOH） 30 g 高锰酸钾（$KMnO_4$） 100 g 柠檬酸铵［$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$］ 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	沸点	
C.7.5		100 mL 硝酸（HNO_3，$\rho = 1.42$ g/mL） 20 mL 氢氟酸［HF，$\rho = 1.155$ g/mL］ （47%HF ~ 53%HF） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 ~ 20 min	20 ~ 25℃	
C.7.6		200 g 氢氧化钠（NaOH） 50 g 锌粉 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	20 min	沸点	锌粉暴露于空气中会自燃，所以使用时应特别小心
C.8.1	锡及锡合金	150 g 磷酸钠（$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	10 min	沸点	
C.8.2		50 mL 盐酸（HCl，$\rho = 1.19$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	10 min	20℃	
C.9.1	锌及锌合金	第一步：150 mL 氢氧化铵（NH_4OH，$\rho = 0.90$ g/ml） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液 第二步：50 g 三氧化铬（CrO_3） 10 g 硝酸银（$AgNO_3$） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min 15 ~ 20 s	20 ~ 25℃ 沸点	应把硝酸银溶解在水中，添加到沸腾的铬酸里，以防止铬酸银的过度晶化。铬酸必须不含硫酸盐，以避免侵蚀锌基金属
C.9.2		100 g 氯化铵（NH_4Cl） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	2 ~ 5 min	70℃	
C.9.3		200 g 三氧化铬（CrO_3）； 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1 min	80℃	应避免在含盐的环境中形成的腐蚀产物带来铬酸的氯化物污染，以防止侵蚀锌基金属
C.9.4		85 mL 氢碘酸（HI，$\rho = 1.5$ g/mL） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	15 s	20 ~ 25℃℃	有可能去除一些锌基金属。应使用对比试样
C.9.5		100 g 过硫酸胺［$(NH_4)_2S_2O_8$］ 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	20 ~ 25℃	特别推荐用于镀锌钢
C.9.6		100 g 乙酸铵（CH_3COONH_4） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	2 ~ 5 min	70℃	



表 6.1-2　清除腐蚀产物所用的电解清洗方法

代号	材料	化学药品	时间	温度	备注
E.1.1	铁、铸铁、钢	75 g 氢氧化钠（NaOH） 25 g 硫酸钠（Na_2SO_4） 75 g 碳酸钠（Na_2CO_3） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	20～30 min	20～25℃	阴极电流密度为 100～200 A/m²。使用石墨、铂或不锈钢阳极
E.1.2		28 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 0.5 g 缓蚀剂（二原甲苯基硫脲或喹啉乙基碘或 β-萘酚喹啉） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	3 min	75℃	阴极电流密度为 2 000 A/m²。使用石墨、铂或铅阳极
E.1.3		100 g 柠檬酸铵［$(NH_4)_2HC_6H_5O_7$］ 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	20～25℃	阴极电流密度为 1 00 A/m²。使用石墨或铂阳极
E.2.1	铅及铅合金	28 mL 硫酸（H_2SO_4，$\rho = 1.84$ g/mL） 0.5 g 缓蚀剂（二原甲苯基硫脲或喹啉乙基碘或 β-萘酚喹啉） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	3 min	75℃	阴极电流密度为 2 000 A/m²。使用石墨、铂或铅阳极
E.3.1	铜及铜合金	7.5 g 氯化钾（KCl） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1～3 min	20～25℃	阴极电流密度 100 A/m²。使用石墨或铂阳极
E.4.1	锌及镉	50 g 磷酸氢钠（Na_2HPO_4） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	5 min	70℃	阴极电流密度 110 A/m²。试样在浸入溶液前应先通电流。使用石墨、铂或不锈钢阳极
E.4.2		100 g 氢氧化钠（NaOH） 加蒸馏水配制成 1 000 mL 溶液	1～2 min	20～25"C"	阴极电流密度 100 A/m²。试样在浸入溶液前应先通电流。使用石墨、铂或不锈钢阳极

1.5　耐蚀性能的评定及表示方法

比较常用的评定金属耐蚀性能的方法见表 6.1-3。

表 6.1-3　评定金属的耐蚀性能的方法

序号	方法	应用范围	优点	缺点
1	肉眼观察	所有的实验室试验、现场试验和实物试验	1）简便 2）可作粗略较的定性估计，如检查是否发生了腐蚀，是全面腐蚀还是局部腐蚀等	1）人为的误差较大 2）不能定量
2	显微研究	1）确定腐蚀类型（如晶间腐蚀、黄铜脱锌等） 2）测量点腐蚀深度 3）研究腐蚀过程起始阶段的行径	是其他方法的很好的补充研究手段	试样制备比较繁杂
3	测量失重	实验室试验和现场试验（在腐蚀产物容易清除且不遭受局部腐蚀的情况下）	1）简便 2）可定量测量腐蚀速度	1）要完全清除腐蚀产物而又不损伤金属基体比较困难 2）不能测量特种类型的腐蚀 3）要绘制腐蚀-时间曲线需用大量试样
4	测量增重	实验室试验和现场试验（但腐蚀产物不能损失）。特别适用于高温氧化试验和燃气腐蚀试验	1）不需从试样上清除腐蚀产物 2）某些情况下，同一个样品可用来决定腐蚀—时间曲线上的几个点 3）不需要清除腐蚀产物，试验中干扰很少	1）为计算金属的腐蚀失重，必须分析腐蚀产物 2）完全收集腐蚀产物比较困难 3）腐蚀产物吸湿性的变化会影响试验结果 4）不能测量特种类型的腐蚀
5	测量电阻的变化	1）在气体介质和弱导电性介质中的实验室试验和现场试验 2）在 $CuSO_4-H_2SO_4$ 法中，用来测量不锈钢的晶间腐蚀	可由一个样品得出腐蚀-时间曲线	1）不能区分腐蚀类型 2）试样必须制成丝状或薄片状，而将这种小截面试样上得到的结果移到大试样上时会产生误差



续表 6.1-3

序号	方法	应用范围	优点	缺点
6	测量放出的氢气量	实验室试验（仅依靠放出氢的去极化过程的场合下）	1）可由一个试样得出腐蚀-时间曲线 2）灵敏度高（比重量法高 10～20 倍） 3）方法简便 4）不需清除和收集溶液中及试样上的腐蚀产物	1）应用的局限性 2）结果中不能反映出试样上腐蚀的分布情况
7	测量吸收掉的氧的数量	实验室试验（在主要是氧去极化腐蚀的场合下）	1）具有上一方法的所有优点 2）可以分清氢去极化腐蚀和氧去极化腐蚀	1）不能决定腐蚀类型分布情况 2）当存在几种价态的氧化物或出现化学上复杂的腐蚀产物时，难以计算腐蚀掉的金属数量
8	测量点腐蚀深度	实验室试验和现场试验中以点腐蚀为主要腐蚀形态的场合	能正确测量金属的腐蚀深度	为得到腐蚀深度—时间曲线，需要很多试样
9	测量力学性能的变化	1）特别适用于研究结构材料，以及应力腐蚀 2）全面腐蚀中可测量抗拉强度；晶间腐蚀则最好测量伸长率、冲击韧度、抗弯强度	力学性能的变化可直接测量，因而对结构工程有实用价值	1）比起重量法来，灵敏度较低 2）结果包含了几种可能的腐蚀类型，而无法分别估价各种腐蚀类型（如晶间腐蚀、点腐蚀等）的作用
10	在腐蚀过程中定量分析溶液	1）实验室试验（腐蚀产物溶解在溶液中的情况下） 2）在某些情况下，化工器械、贮槽、冷却系统等的实物试验 3）确定金属腐蚀产物是否会影响产品质量	1）可由一个试样得出整个腐蚀-时间曲线 2）应用极谱分析，可以在很慢的腐蚀过程情况下测量腐蚀速度	1）应用的局限性 2）有不溶性腐蚀产物时产生误差 3）不能确定腐蚀类型
11	测量反射能力的变化	1）实验室试验 2）现场试验（只能用于测量磨光试样上大气腐蚀过程的刚开始阶段）	可以从一个试样上得出腐蚀过程起始阶段的腐蚀-时间曲线	应用的局限性

按照腐蚀速度来划分耐蚀性的等级，一般可采用 10 级标准，见表 6.1-4。一般 1～5 级材料可根据不同条件分别应用，6～7 级材料可在一定条件下使用，8～10 级材料不适合作耐蚀材料使用。

必须指出，对于严重的不均匀腐蚀（特别是晶间腐蚀），不能使用表 6.1-4，即不能按照腐蚀深度（厚度）或质量损失来评定耐蚀性等级。

表 6.1-4　金属耐蚀性的 10 级标准

耐蚀性类别	腐蚀速度/mm·a^{-1}	等级
Ⅰ完全耐蚀	<0.01	1
Ⅱ很耐蚀	0.001～0.005	2
	0.005～0.01	3
Ⅲ耐蚀	0.01～0.05	4
	0.05～0.1	5
Ⅳ尚耐蚀	0.1～0.5	6
	0.5～1.0	7
Ⅴ欠耐蚀	1.0～5.0	8
	5.0～10.0	9
Ⅵ不耐蚀	>10	10

2　全面腐蚀及测试

金属腐蚀类型广义上可分为全面腐蚀和局部腐蚀。本节介绍全面腐蚀的试验技术。所谓全面腐蚀（general corrosion），是指在暴露于腐蚀环境中的整个金属表面上发生的腐蚀，它可以是均匀的，也可以是不均匀的。在与腐蚀环境接触的整个金属表面上几乎以相同速度进行的全面腐蚀称之为均匀腐蚀（uniform corrosion）；不然，则称为不均匀腐蚀。然而，习惯上有时往往把全面腐蚀统称为均匀腐蚀。

金属的全面腐蚀涉及各个领域，是人们遇到的最为广泛和普遍重视的腐蚀现象。全面腐蚀具有如下一些特点：①难以避免；②任何金属都可能发生；③通过简单浸泡试验或查阅有关资料，腐蚀速率可以预测；④用以预防全面腐蚀的费用，在腐蚀防护领域中所占比例最高。因而，正确认识全面腐蚀，合理进行全面腐蚀试验试，乃是所有腐蚀类型中首先需要考虑的问题。

本节中所介绍的金属全面腐蚀试验包括：①浸泡试验；②盐雾试验；②高温氧化试验。

2.1　浸泡试验

浸泡试验是将被试材料浸入试验溶液以测定材料的耐蚀性。这是一种广泛应用的比较简单的腐蚀试验方法。按照要求将被试材料制成试样。在实验室配制的溶液中或现场介质中浸泡一定的时间，用选定的测定方法进行评定。根据试样与溶液的不同相对关系，可分为全浸、半浸和间浸三种试验类型（图 6.1-1）。按试验条件可分为常温、恒温和沸腾三种。按评定方法可分为重量法、容量法等。其中，重量法是浸泡试验评定金属全面腐蚀的常用方法。这是一种经典方法，是测定金属腐蚀速度方法的基础，也是测定金属腐蚀速度最可靠的方法之一，适用于实验室试验和现场试验。本节着重介绍实验室重量法评定的浸泡试验方法。



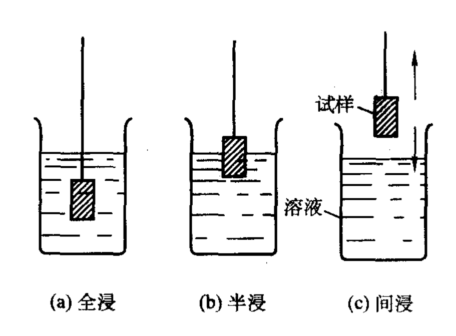


图 6.1-1 浸泡试验中试样与溶液的相对关系

2.1.1 全浸试验

试样完全浸入溶液的浸泡试验称为全浸试验。此方法操作简便，重现性好。在实验室试验中能够比较容易地严格控制一些重要的影响因素，例如：①试样的表面状态；②试样的尺寸、形状和悬挂方法；③浸入深度；④容器的尺寸和形状；⑤试验溶液的容量；⑥溶液成分的稳定性，是否需用回流冷凝器；⑦溶液的运动状态；⑧温度及温度变化；⑨气体压力，特别是氧分压；⑩是否需对试样加载应力等。我国已制订下列全浸法浸泡试验的标准试验方法：

1）JB/T 7901—1999（代替 GB/10124—1988）《金属材料实验室均匀腐蚀全浸试验方法》。该标准适用于评价金属材料全浸试验的均匀腐蚀性能。

2）GB 4334.6—2000《不锈钢 5% 硫酸腐蚀试验方法》。该标准适用于测定含钼奥氏体系不锈钢在浓度为 5% 的沸腾硫酸溶液中的腐蚀失重，以试验不锈钢耐均匀腐蚀性能。

此外，还针对金属表面覆盖层制订了全浸法浸泡试验的标准方法。如

1）GB 1733—1993《漆膜耐水性测定法》。该标准适用于金属表面漆膜耐水性能的测定。

2）GB 1763—1979《漆膜耐化学试剂性测定法》。该标准适用于金属表面漆膜耐化学试剂性的测定。

上述各标准试验方法可直接采用，详细内容可查阅有关标准。对于非标系统的全浸法浸泡试验，上述标准也可借鉴参考。

考虑到制作容易和提高重现性及称重灵敏度，往往采用平板试样。试验容器可用敞口烧杯或密封烧瓶，应考虑安装充气系统、温度测量与控制装置以及试样支架等。为控制溶液成分稳定，须在密闭系统中装设回流冷凝器（图 6.1-2）。试验溶液可以是实验室内人工配制的，也可以是河水、海水等自然水，或工厂设备中的溶液等。

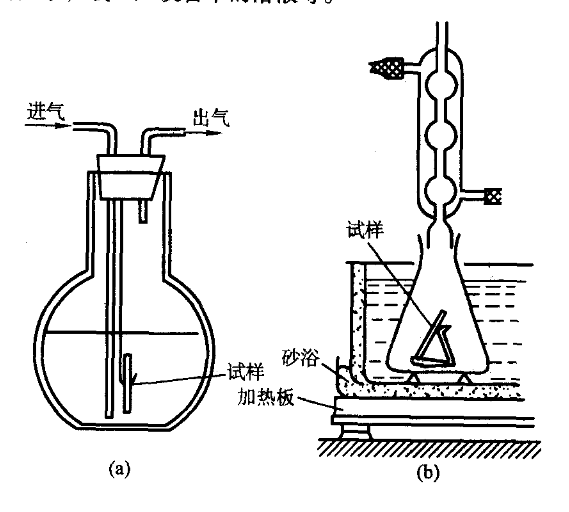


图 6.1-2 全浸试验装置示意图

我国制定了机械行业金属材料实验室均匀腐蚀全浸实验方法的标准—— JB/T 7901—1999（代替 GB/10124—1988）。该标准对试样面积作了明确的规定，每个试样的面积不应小于 10 cm^2。对试样表面应使用符合 GB/T 2481.1—1998《固洁磨具用磨料 粒度组成的检测和标记第一部分：粗磨粒 F4～F2207》规定的 120 号粒度的水砂纸进行研磨。对试验溶液的用量为每 cm^2 试样表面积不小于 20 ml。最常用的试验周期为 48～168 h。具体选择时可参阅表 6.1-5。

表 6.1-5 试验时间的选择

估算或预测* 的腐蚀速率 毫米/年 mm/a	实验时间 /h	更换溶液与否
>1.0	24—72	不更换
1.0～0.1	72—168	不更换
0.1～0.01	168—336	约 7 天换一次
<0.01	336—720	约 7 天换一次

注：* 预测试验时间为 24 h，溶液量为 20 mL/cm^2。

试验结果应以如下公式计算：

$$R=\frac{8.76\times10^{7}\times(M-M_1)}{ST\rho}$$

式中，R 为腐蚀速率 mm/a；M 为试验前的试样质量，g；M_1 为试验后的试样质量，g；S 为试样的总面积，cm^2；T 为试验时间，h；ρ 为材料的密度，kg/m^3；

对金属材料耐蚀性、介质侵蚀性或缓蚀剂性能作对比试验时，务求各试样浸泡深度一致。在同一容器中只能试验同一种类的金属，而不得将不同种类金属浸入同一容器中，以免腐蚀产物影响其他金属的腐蚀速度。但容量很大的流动自然介质和生产介质不在此限。实验溶液容量须考虑腐蚀性组分的消耗和腐蚀产物的积累，必要时可连续或定时地更换新液，或用定量泵连续注入，或使溶液循环，或通过人工按时更换。

常常针对化学工业中的各种酸、碱、盐溶液进行全浸腐蚀试验，试验装置和方法与水溶液试验的大致相同。但它们往往是在高温下进行的，因此须采用带有回流冷凝器的可以控温加热的容器。

2.1.2 半浸试验

半浸腐蚀试验也称为水线腐蚀试验。由于金属材料部分浸入溶液，气/液相交界的水线长期保持在金属表面的同一固定位置而造成严重的局部腐蚀破坏。在贮存液体的容器内壁，部分浸入海水的金属结构件上，都会发生这种水线破坏。半浸腐蚀试验装置应提供恰当的支撑试样的结构，以保证试样在半浸时位置固定。这时可把试样与支撑的连接点置于溶液之外，以避免接触处产生局部腐蚀。应当控制试样尺寸不变，尤其是液面上下的金属面积比恒定不变。采用自动恒液面装置可以显著改进水线腐蚀试验结果的重现性。当用力学性能变化来评定试验结果时，应把半浸的水线位置调整在拉伸试样的标距之内。

我国尚未制定有关半浸法腐蚀试验标准，可参照采用如图 6.1-3 所示的美国腐蚀工程师协会（NACE）标准 TM-01-69 推荐的多用途浸泡试验装置。通过专门设计的试样支架可以同时或分别进行全浸、半浸及相腐蚀实验。该装置附有备用接口，可根据特殊目的安装其他附件。还可根据试验要求添加搅拌装置，添加控制恒液面的机构，且可安装恒水浴等。

半浸腐蚀试验方法的要求和装置细节及其他有关因素的控制与全浸试验相同。



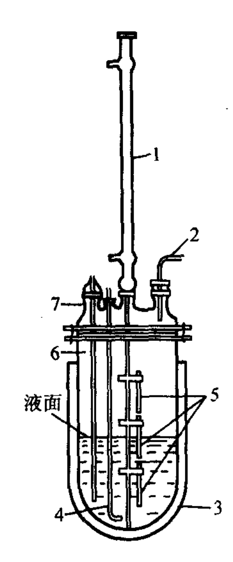


图 6.1-3 多用途的浸泡试验装置（NACE TM-01-69）
1—回流冷凝器；2—出气管；3—加热套；
4—进气管；5—试样；6—烧瓶；7—温度计

2.1.3 间浸试验

间浸试验（间断浸泡试验）又称交替浸泡试验，意即金属试样交替地浸入液态腐蚀介质和暴露在空气中。这是一种模拟试验，也是一种加速试验。它可以模拟潮水涨落引起的潮差带腐蚀及波浪冲击；大气中经常遇到的间断下雨、结露和干燥交替出现的状态；以及化工设备中的溶液运动和贮槽中的液面升降引起的间浸腐蚀。这种间浸状态还为水溶液作用提供了加速腐蚀的条件，因为在大多数暴露周期中试样表面可以保持一层频繁更新的、几乎为氧所饱和的溶液薄膜；而且在干湿交替的过程中，由于水分蒸发使得液膜中的腐蚀性组分浓缩；另外，试样表面完全干燥常常使腐蚀速度下降，可以腐蚀产物膜破裂则起相反的作用。

间浸试验的作用机理与干湿变化的周期和频率密切相关，试验结果随环境的温度和湿度而异，所以在间浸试验中须合理设计浸入溶液周期和暴露空气周期，并在连续试验中保持不变。同样也应选择合理的环境温度和湿度，以控制试样在大气暴露周期中有恒定的干燥速度（即恒定湿润时间和干燥时间）。

改变溶液和空气中的暴露时间可以控制试样表面的干湿变化，有时在湿度相当高的密闭装置中进行间浸试验，使试样离开溶液后始终保持湿润状态；有时在空气暴露时用干燥热风吹拂（或辐照加热）试样，以加速干燥。间浸试验条件的选择与所用装置原理有关。

间浸试验的实现，可以把试样放在适当的框架中或吊钩上交替地浸入和提出溶液而保持容器静止；也可以使试样固定不动，而让溶液相对于试样升降。通常，移动试样比移动腐蚀介质更容易实现。图 6.1-4 和图 6.1-5 分别为升降试样和升降溶液的间浸试验装置。浸人溶液与暴露空气的时间比例随具体试验目的而定，一般为 1∶1～1∶10，一次循环的总时间为 1～60 min 不等，有时可达 24 h。

2.2 盐雾试验

盐雾试验是检验金属材料和镀层抗盐雾腐蚀和比较工艺特性的一个重要手段，是模拟沿海大气条件所进行的快速腐蚀试验。也就是说，盐雾试验模拟沿海大气环境中，温暖的海水向寒冷的空气蒸发或海浪冲击下泼向空间，形成含氯离子微小液滴的介质对金属所进行的腐蚀。它以一定浓度的氯化钠溶液，在控制条件下加压呈细雾状，使之均匀地散落在

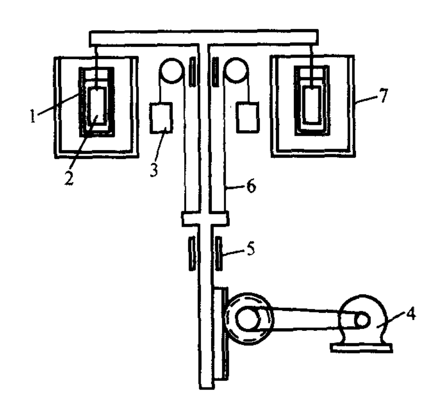


图 6.1-4 升降试样的间浸试验装置
1—容器；2—试样；3—平衡锤；4—电动机；
5—轴承；6—绳索；7—恒温器

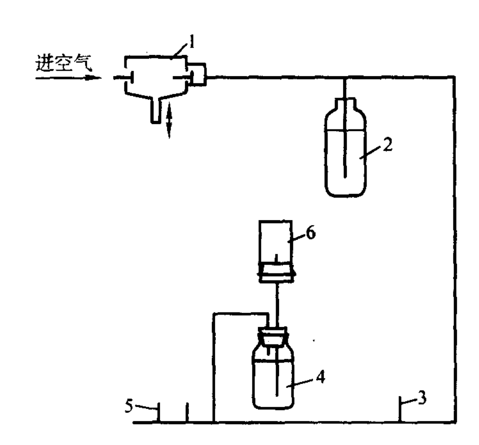


图 6.1-5 升降溶液的间浸试验装置
1—空气泵；2—压力调节器；3—毛细管分压器；
4—储存器；5—歧管；6—腐蚀容器

试样表面，并在不断更新液膜条件下对金属所作的加速腐蚀试验。

盐雾试验按其种类可分为中性盐雾试验，乙酸盐雾试验和铜加速乙酸盐雾试验；按其喷雾的状况每件试验又可分为连续喷雾和间歇喷雾。

2.2.1 中性盐雾试验（NSS 试验）

目前我国广泛采用的是中性盐雾试验，它是用来模拟沿海地区大气环境条件的一种适用性较为广泛的试验方法，适用于金属及其合金、金属覆盖层、有机覆盖层、阳极氧化膜和转化膜等。间歇盐水喷雾比连续喷雾更接近于海洋及沿海条件。间歇试验可使腐蚀产物吸湿后影响腐蚀，如两次喷射之间的时间足够长，腐蚀产物便会干燥、发硬、开裂，这与自然条件下出现的现象往往类似。有孔隙的镀层，可作极短暂的盐水喷雾，以免由于腐蚀而产生新的孔隙。

（1）试验设备

盐雾试验用的设备包括喷雾室、盐水盛受器、压缩空气供应系统、喷嘴、试样托架、加热设备及其控制系统，设备的容积根据 GB/T 10125—1997 规定应不小于 0.2 m^2。设备的材料必须抗盐雾腐蚀和不影响试验结果。箱顶部要避免试验时聚积的溶液滴落在试样上。见图 6.1-6。

喷雾装置应包括下列部分：

1）喷雾气源。

2）喷雾系统。

3）盐水槽。

（2）试验溶液



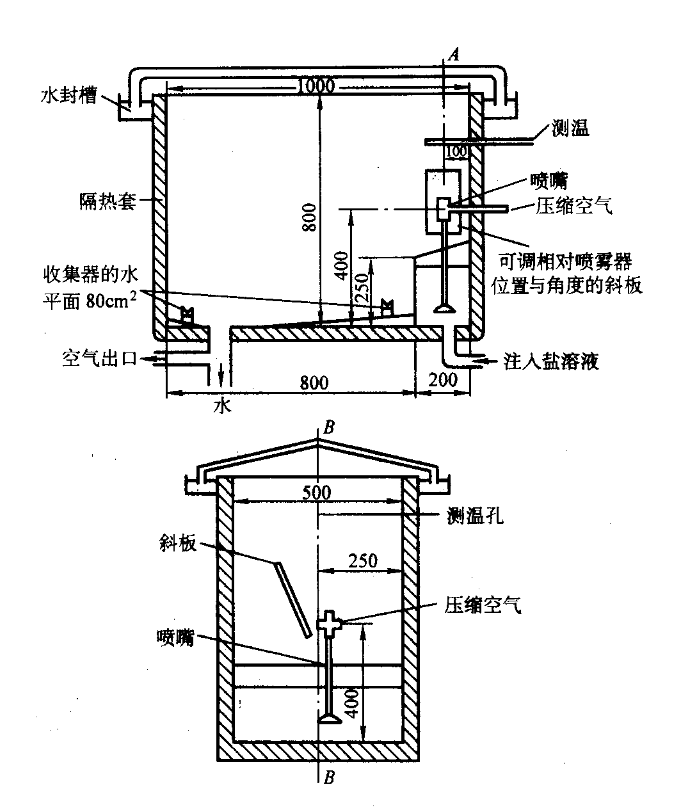


图 6.1-6 盐雾箱设计简图

试验所用试剂采用化学纯或化学纯以上的试剂，将氯化钠溶于电导率不超过 20 μS/cm 的蒸馏水或去离子水中，其浓度为50 g/L ± 5 g/L。氯化钠中应无镍、铜；其碘化钠含量小于0.1%，总杂质应小于0.3%（以干燥的氯化钠计算）。某些盐中还含有缓蚀作用的物质，因此必须注意盐中的化学成分，必要时进行化学分析。溶液的比重根据浓度需要，25℃时配制的溶液密度在 1.025 5 ~ 1.040 0 范围内。每天要加以校正。用化学纯的盐酸或氢氧化钠来调整溶液的 pH 值，使试验箱内盐雾收集液的 pH 值为 6.5 ~ 7.2，pH 值的测量可用酸度计，也可用经酸度计校对过的精密 pH 试纸作为日常检测。为避免喷嘴堵塞，溶液在使用之前必须过滤。

(3) 试验条件

压缩空气的间隔供应时间应设置自动控制系统。箱内在整个喷射期间完全是雾，雾中大滴经折流板淌下，细雾则由于自重而均匀地落在试样表面。盐水盛器的液面必须自动保持。供应喷雾用的压缩空气如有油脂及尘埃，应先通过水清洗器。箱内压力维持在 70 ~ 170 kPa，相对湿度控制在 95% ~ 98%，温度恒定在 35℃ ± 2℃，收集器一般用玻璃漏斗，通过塞子插入有刻度的量筒。通常情况下，在 80 cm^2 的表面所收集的盐水量为 1 ~ 2 mL/h。实验周期可根据需要决定，一般介绍的周期（单位 h）为：2、4、6、8、24、48、72、96、144、168、240、480、720、1 000。

(4) 试样放置

试样放入箱内时，应互不接触，而且不得和其他任何金属或能引起干扰的物质接触，放置的位置应使所有试样都能喷到盐雾，试样表面的盐水溶液也不应该滴在其他试样上。金属支架需用涂料、橡胶或塑料保护。试样用玻璃钩或尼龙丝挂在有槽的棒上，这些棒放在与垂直方向倾斜 15° ~ 30°支架上。

(5) 试验后试样的处理

实验结束后，小心取出试样，为减少腐蚀产物脱落，试样在清洗前放在室内自然干燥 0.5 ~ 1 h，然后用 < 40℃ 的清洁流水冲洗去表面沉积的盐，并立即用干净的压缩空气吹干。

(6) 试验结果评价

试验结果的评价标准，通常应由被试材料或产品标准提出。一般试验仅需考虑以下几个方面：

1) 试验后的外观；
2) 除去表面腐蚀产物后的外观；
3) 腐蚀缺陷如点蚀、裂纹、气泡等的分布数量；
4) 开始出现腐蚀的时间；
5) 重量变化；
6) 显微镜观察；
7) 力学性能变化。

我国已制定了 GB/T 6461—2002《金属基体上金属和其他无机覆盖层经腐蚀试验后的试样和试件的评级》标准，适用于评价在腐蚀环境中进行暴露试验或经其他目的的暴露后，装饰性和保护性金属和无机覆盖层以及主要表面经受性能试验后的腐蚀程度。该标准用保护评级（R_P）和外观评级（R_A）两种互相独立的评级来记录表面的检验结果，对试样进行性能评级，见表 6.1-6、表 6.1-7。

表 6.1-6 保护评级（R_P）与外观评级（R_A）

缺陷面积 A/%	评级 R_P 或 R_A
无缺陷	10
$0 < A \leq 0.1$	9
$0.1 < A \leq 0.25$	8
$0.25 < A \leq 0.5$	7
$0.5 < A \leq 1.0$	6
$1.0 < A \leq 2.5$	5
$2.5 < A \leq 5.0$	4
$5.0 < A \leq 10$	3
$10 < A \leq 25$	2
$25 < A \leq 50$	1
$50 < A$	0

表 6.1-7 覆盖层破坏类型的分类

A	覆盖层损坏所致的斑点和（或）颜色变化（与明显的基体金属腐蚀产物的颜色不同）
B	很难看得见，甚至看不见的覆盖层腐蚀所致的发暗
C	阳极性覆盖层的腐蚀产物
D	阴极性覆盖层的腐蚀产物
E	表面点蚀（腐蚀坑可能未扩展到基体金属）
F	碎落，起皮，剥落
G	鼓泡
H	开裂
I	龟裂
J	鸡爪状或星状缺陷

保护评级（R_P）的计算公式为：$R_P = 3\ (2 - \lg A)$

式中，R_P 为化整到最接近的整数；A 为基体金属腐蚀所占总面积的百分数。

2.2.2 醋酸盐雾试验（ASS 试验）

对于在城市大气中行驶的汽车等镀件，为了缩短实验时间，在盐溶液中加入醋酸（乙酸），本方法即称为醋酸盐雾试验法。它适用于各种无机及有机镀层和涂层、黑色及有色金属，如铜-镍-铬镀层、镍-铬镀层、铝的阳极氧化膜等。除溶液配制与中性盐雾试验不同外，其他均相同。

试验溶液：将氯化钠溶于蒸馏水或去离子水中，其浓度



为 50 g/L ± 5 g/L。在溶液中加入适量的冰乙酸（冰醋酸），使溶液的 pH 值调节到 3.1 ~ 3.3。溶液的比重根据浓度需要，25℃时为 1.025 5 ~ 1.040 0，每天要加以校正。溶液的 pH 值用冰乙酸调节到 3.1 ~ 3.3，这是指喷雾后收集下来的溶液，如果是新配置的溶液，调节到 3.0 ~ 3.1，并在放入盛器前加以过滤。为了达到该 pH 值，如所需的冰醋酸少于 0.1% 或大于 0.3%，则水或盐或两者的纯度有问题。

2.2.3　铜加速的醋酸盐雾试验（CASS 试验）

通过对地区雨水成分的分析以及对试验加速添加剂进行大量研究，发现在醋酸盐雾试验中添加氯化铜可大大增加介质腐蚀性，且腐蚀特征与实际情况下发生严重腐蚀的特征十分相似，因而进一步制订了加速的 CASS 试验方法。

（1）试验溶液

将氯化钠溶于蒸馏水或去离子水中，其浓度为 50 g/L ± 5 g/L。然后加入氯化铜（$CuCl_2 \cdot 2H_2O$，试剂级），溶解并充分搅拌。其浓度为 0.26 g/L ± 0.02 g/L（即 0.205 g/L ± 0.015 g/L 无水氯化铜），加入适量冰乙酸，使溶液的 pH 值调节到 3.1 ~ 3.3，雾化前溶液需去除任何悬浮物。溶液根据浓度需要，在 25℃时比重为 1.030 ~ 1.040，需每天加以测定。浓度可按下法测定：用蒸馏水将收集液 5 mL 稀释到 100 mL，充分混和，吸出 10 mL 放入杯内，加蒸馏水 40 mL 和 1% 重铬酸钾溶液（不含氯化物的）1 mL，用 0.1 mol/L 硝酸银溶液滴定到首先出现恒定的红色为止，如滴去的硝酸银在 3.9 ~ 4.9 mL 范围内，则表示溶液浓度达到要求。这里铜的浓度毋需测定。

除非喷雾后收集液的 pH 值另有规定，新配溶液的 pH 值可调整到 3.0 ~ 3.1。

（2）试验条件

试验期间，温度应保持在 50℃ ± 2℃，试验时间应以箱内温度达到 50℃并有雾时算起。供给的空气以很小的气泡通过热的蒸馏水来加热，使空气温度经喷嘴膨胀后达到 50℃ ± 2℃，箱内温度每天记录两次，两次之间的间隔至少 7 h。所记录的温度必须是盐雾箱关闭时的读数。

箱内压力维持在 70 kPa ~ 170 kPa，喷雾量为每 80 cm^2 水平面积，每小时收集器应收集 1 ~ 2 mL。收集到的氯化钠溶液，其浓度应在 4.5% ~ 5.5%（重量百分率）的范畴内。

（3）试验结果评价

CASS 测试结果的评定，除参照 NSS 方法外，还可按 GB/T 9798—1997 中附录 C 金属覆盖层——对基体金属呈非阳极性的覆盖层——加速腐蚀试验——结果的评价方法。见表 6.1-8。

表 6.1-8　腐蚀等级评定

频率/%	评定级数
0（无腐蚀点）	10
> 0 ~ 0.25	9
> 0.25 ~ 0.5	8
> 0.5 ~ 1	7
> 1 ~ 2	6
> 2 ~ 4	5
> 4 ~ 8	4
> 8 ~ 16	3
> 16 ~ 32	2
> 32 ~ 64	1
> 64	0

腐蚀点频率的计算公式为：腐蚀点频率 = $n/N \times 100\%$。

n——出现锈点的 5 mm × 5 mm 面积方格数；N——试样表面的 5 mm × 5 mm 面积总方格数。

计算方格时，用一透明的带有 5 mm × 5 mm 方格的有机玻璃板或塑料薄膜，覆盖在被测镀层试样表面，读出有腐蚀点的方格数（n）和被测镀层的总方格数（N），然后进行计算。

2.3　高温氧化

2.3.1　概述

高温氧化试验是用来评定钢和合金在高温下的抗氧化性能，这是衡量金属材料在高温下化学稳定性的重要指标。例如炉体、炉底辊、炉管、加热元件、内燃机汽缸活塞、燃气轮机叶片、叶轮以及火箭引擎等，除了要求具有相应高温力学性能外，还要求具有一定抗氧化性。因此，如何合理进行高温氧化试验，正确评定材料高温抗氧化性能，是研究和选用耐热材料的一个重要环节。

在高温氧化环境中，材料通常会发生以下几种反应：一是在表面生成保护性优异的致密氧化膜；二是在一定时间后氧化膜发生破裂但仍具有一定保护性的氧化膜；三是氧渗入金属内部与合金中较活泼组元发生优先氧化，又称内氧化，从而在金属内部生成非保护性氧化物，使材质变脆而不堪使用，表面却无显著变化；四是形成的氧化物发生蒸发或升华，破坏性极大，亦称灾难性氧化或加速氧化，也是热腐蚀中形式之一。

由此可见，高温氧化过程将按不同机理进行。膜的成长规律可以采用绘制成氧化增重随时间变化的关系曲线表示。表面能形成保护性氧化膜的，曲线呈对数或抛物线规律变化，表面不能形成保护性膜层的，曲线则按直线规律变化。

根据氧化过程中膜的成长特性，通常情况下高温氧化试验是在静态恒温下进行，这是广为采用而又实效的试验方法，比较容易得到膜的成长规律，更能正确和全面评定材料抗氧化性能。有些情况下，高温氧化试验也可根据要求在急冷急热的循环氧化（又称热震法）条件下进行。对于抗氧化能的评定，有重量法、测厚法、金相法、容量法、压力计法和电阻法等[3,4]。这些评定方法各有特点，其中以重量法最为常用，能简单而又直接测出氧化速率，既可用增重也可用减重表示。下面介绍几种常用高温氧化试验方法，关于试验条件和结果评定将着重对普遍采用的标准抗氧化性能测定方法作详细阐述。

2.3.2　几种常用试验方法

1）标准试验法　高温氧化试验标准方法，可参照我国国家标准 GB/T 13303—1991《钢的抗氧化性能测定方法》作测试评定。该标准是在静态恒温下进行的高温氧化试验方法，在国内广为应用，对于评定金属材料高温抗氧化性方面起重要作用。此标准不仅适用于钢及合金在高温下气体介质中抗氧化性能的测定，也适于在高温下其它腐蚀性气体介质中抗蚀性能的测定。标准中规定了用增重法或减重法测定钢及合金在高温气体介质中抗氧化性试验的设备、试样、试验过程及抗氧化性能的评定。

2）连续称重法　图 6.1-7 为连续称重法氧化试验装置。在氧化试验过程中，置于炉中的试样可连续称重（人工或自动），用一个试样就能绘制出一条完整的动力学曲线。它的另一优点就是在氧化过程中，不会发生膜的破裂现象。这两点是间断称重法无法比拟的。目前，这一方法也被广泛采用，受到各方重视，并在不断改进之中。该装置除可进行一般氧化试验外，还可通过炉底进气管通人不同组分气体进行高温气体腐蚀试验。



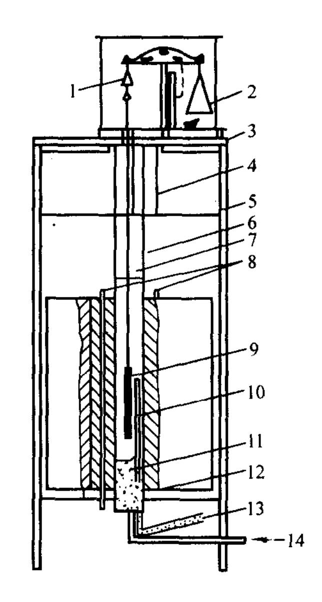


图 6.1-7 连续称重法氧化试验装置

1—不锈钢磁码；2—全连码天平；3—隔热板；4—拆卸式铝挡板；5—隔热板；6—固定式铝挡板；7—铂丝；8—碳化硅电阻加热元件；9—试样；10—热电偶套管；11—氧化铝粉末；12—氧化铝胶泥；13—接热电偶控制器；14—进气管

3）振动法　图 6.1-8 为振动法氧化试验装置[6]。试样悬挂在炉中，根据氧化过程中试样振动频率的变化程度评定其抗氧化性能。振动金属的固有频率对表面作用非常敏感，当表面形成氧化膜后，它的频率就会发生明显变化，尤其是氧化膜在成长过程中发生破裂现象时，频率响应就会突然中止。因此，这一试验方法不但适用于评定氧化速率，而且还可用于研究表面氧化膜的稳定性和力学性能。通常还把这一方法称为频率响应试验法。

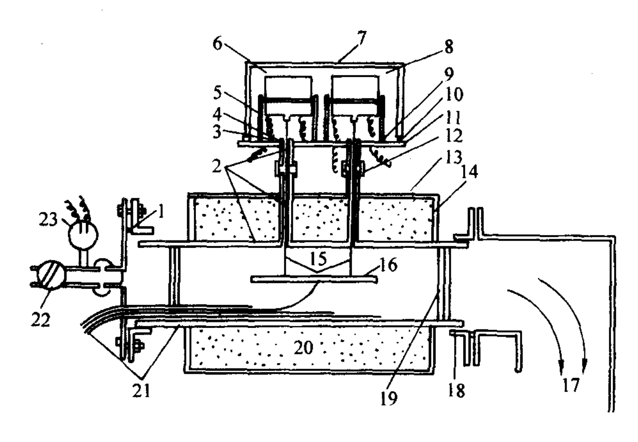


图 6.1-8 振动法氧化试验装置

1—O 形圈；2—石英玻璃管；3—电真空密封件；4—O 形密封圈；5—弹簧圈；6—古德曼振动器；7—金属箱；8—古德曼传感器；9—真空橡胶垫圈；10—氯丁橡胶垫片；11—接地黄铜板；12—挠性真空连接件；13—金属圆筒；14—石棉板；15—悬吊丝；16—试样；17—接真空泵；18—硅橡胶；19—辐射热防护板；20—隔热材料；21— 热电偶；22—阀门；23—自动记录仪

4）慢应变速率法　慢应变速率法氧化试验就是使试样在承受慢应变速率（$10^{-6} \sim 10^{-9}$ S^{-1}）条件下所进行的高温氧化试验[7]。这一方法可用来研究高温下膜的横向生长破裂行为，确定膜的成长与应变速率关系，得出膜的破裂敏感性程度。金属高温氧化膜的破坏往往是膜中应力达到一定程度时所释放的结果，其破坏形式有膜的隆起、鼓泡、开裂、形成微泡、剥离、剪切和棱角开裂等。大多数情况下，这些形式的破坏与膜中存在的横向压缩应力有关。膜的破坏形式不仅取决于横向压缩应力大小，还取决于氧化膜强度和塑性以及氧化膜与基体金属的结合力。无疑，这一试验方法有助于进一步认识氧化膜的保护性能，可在较短时间内得出金属表面膜存在应力条件下的抗氧化性。

5）热震法　热震法也可称间断法氧化试验[8]，即在高温下氧化一定时间后，急速冷却至室温，这样反复循环，直至到达规定次数。保温时间长短、冷却速度以及循环周期和次数视实际情况而定。这种试验法是在冷热交变较为频繁条件下进行，氧化物极易剥落，氧化程度比标准法和连续称重法氧化试验结果严重得多，而且氧化规律也不尽相同，因而相互之间不能参照比较。热震法氧化试验装置可在传统法氧化试验装置基础上加以改进，试验结果只能用失重法或金相法评定。腐蚀产物清除方法参见 2.3.4 节。热震法氧化试验没有统一标准，试验过程复杂，缺乏可比数据资料，因此应用还不普及。

2.3.3　试验条件

1）试验炉　高温氧化试验用的高温炉可采用管式或箱式电炉。炉子装有温度调节和测温仪表，确保试验区内各点温度均匀，与规定温度的偏差不得超过 ±5℃，测温仪表精确度为 ±1℃。此外，在高温炉的炉门上应设有专门小孔，以便空气自由进入。如通入特殊气体介质试验时，应保证通往各试样的气体速度不变。

2）试样　试样形状一般分两种，一为片状形，尺寸有 60 mm × 30 mm ×（2.5～5）mm 和 30 mm × 15 mm × 2 mm；另一为圆柱形，尺寸有 ϕ10 mm × 20 mm、ϕ15 mm × 30 mm 或 ϕ25 mm × 50 mm。试样应厚薄均匀，形状规矩，表面磨光，粗糙度 $R_a < 0.8$ μm。铸件试样不能有气孔、疏松、裂纹等缺陷。试样在试验前先用酒精或乙醚洗涤去油，随即放入 150～200℃烘箱内保温 1 h，然后移入干燥器内冷却至室温后称重。称量所用天平之精度在 0.1 mg 以上。每批材料在每一试验条件下至少需用 3 个试样。

3）安放试样的器皿　安放试样的器皿，根据试验温度不同，应分别采用高质量且具有足够容积的瓷坩埚、石英坩埚或铂坩埚，并备有相应坩埚盖，以使试样完全装入而防止在试验过程中，特别在取出试样时氧化皮溅落到坩埚外面。试样应放置在有镍铬丝或铂丝支架的坩埚内，不得与坩埚壁直接接触。坩埚放在耐火砖托板上，各坩埚间应根据炉膛大小相隔一定距离，以保证有均匀和足够气流通过试样各面。为确保试验数据准确，瓷坩埚必须在高于试验温度 50℃的温度下保温 5～8 h 进行焙烧，以除去水分和杂质；而铂丝、镍铬丝、石英坩埚及铂坩埚则用酒精去污脱脂后，放入 150～200℃的烘箱内除去水分。然后将这些器皿放在干燥器中，待冷至室温后称重。称重后的坩埚在同一温度下还应进行第二次焙烧，保温时间可减少至 3～4 h，然后取出冷却称重。如此重复操作，直至恒重为止（偏差小于 0.3 mg）。如果试验温度超过 1 200℃，坩埚的焙烧温度不需提高，只需延长焙烧时间。

4）试验温度及时间　试验温度根据材料种类和实际使用条件确定，一般可等于或略高于材料的实际使用温度。

试验时间一般也按照材料种类和实际使用条件确定。为测定抗氧化速度稳定性，至少做五个试验点。对碳钢及低合金钢，每 50 h 称重一次，总持续时间不少于 250 h；对中合金及高合金钢，每 100 h 称重一次，总持续时间不少于 500 h。如有必要可增加到 1 000 h 或更长，有些情况下也可缩短至 1 00 h（每 20 h 称重一次）。需要指出的，如试验中途发生故障使温度发生变化，此次试验应予作废。

5）试样装炉和出炉　高温氧化试验过程中，试样装炉和出炉较为频繁，操作时应特别小心，必须严格按操作规程

进行。

试样装炉是在炉温达到规定温度后，安放试样的坩埚连同耐火砖托板一起装入炉内。当重新达到规定温度时即开始计算保温时间。

试样出炉是在达到规定的保温时间后，立即连同托板自炉内取出坩埚，接着用干燥过的坩埚盖盖上，然后移入干燥箱内，冷却至室温后除去坩埚盖，将试样和坩埚一起称重。整个过程应注意，所有氧化皮必须全部保留在试样上或坩埚内，出炉要比装炉更格外谨慎。

2.3.4 结果评定

1）减重法

① 清除氧化皮　采用减重法评定抗氧化性能，必须将试样表面的腐蚀产物清除干净。

一般情况下采用机械法清除，即试样出炉后用木刮刀或硬橡皮等不致损伤金属表面的工具，清除试样表面氧化皮，直到用肉眼或在10倍放大镜下看不到氧化皮痕迹为止。

清除碳素钢及低合金钢氧化皮，可用下列电化学法进行，即在添加乌洛托平（六次甲基四胺）缓蚀剂的 H_2SO_4（$w=10\%$）溶液中，试样作阴极，铅板作阳极，电流密度为 $10\sim15\ A\cdot dm^{-2}$，在室温下电解 10 min。

清除中合金钢及高合金钢氧化皮可在 $600\ g\cdot L^{-1}\ Na_2CO_3$ + $400\ g\cdot L^{-1}$ NaOH 熔盐中，400～500℃温度下进行电解处理，试样作阴极，不锈钢板作阳极，电流密度为 $25\sim50\ A\cdot dm^{-2}$，时间 1～5 min。

试样经上述处理后，接着在流水中用毛刷刷洗，经滤纸拭净，再用酒精清洗并干燥，置于干燥器中 1 h 后进行称重。

② 抗氧化性能的分级评定　根据每个试验点的试样减重，可计算得到氧化速度 K（$g\cdot m^2\cdot h^{-1}$）和氧化深度 R（mm/a）。具体计算方法如下：

$$\text{氧化速度}\ K=\frac{W_o-W_1}{St}$$

式中，W_o 为试验前试样重，g；W_1 为试验后试样重，g；S 为试样原始表面积，m^2；t 为试验时间，h。

$$\text{氧化深度}\ R=8.76\frac{K}{\rho}$$

式中，K 为氧化速度，g/（$m^2\cdot h$）；ρ 为金属密度，g/cm^3；8.76 为常数，由 $\frac{24\times365}{1\,000}$ 而来。

按照氧化速度 K 值或氧化深度 R 值结果，可参照表 6.1-9 对材料抗氧化性能进行分级评定。

表 6.1-9　金属抗氧化性能级别

级别	腐蚀速率/$mm\cdot a^{-1}$	抗氧化性分类
1	≤0.1	完全抗氧化
2	>0.1～1.0	抗氧化
3	>1.0～3.0	次抗氧化
4	>3.0～10.0	弱抗氧化
5	>10.0	不抗氧化

此外，也可由各个试验点的减重量 ΔW 或氧化速度 K 以及氧化深度 R 值，绘制成氧化动力学曲线，即 $\Delta W-t$ 或 $K-t$ 以及 $R-t$ 曲线，能一目了然地显示出试验材料在各个试验温度下的氧化发展规律。

2）增重法　一般情况下，减重法用得较少，而习惯用间断称重法的增重结果对材料抗氧化性能进行评定。增重法不能像减重法那样按表 6.1-9 评级分类，只能在不同材料之间或与标准材料作相互比较。增重法只有在准确地知道氧化膜化学组分情况下，才可能把增重量 Y（g/m^2）换算成深度指标（mm/a），然后按表进行分级评定。

采用增重法评定材料抗氧化性能，除了单纯比较试样增重量 Y（g/m^2）或增重速度 V（g/m^2h）大小以外，还通常绘制成增重量 y 随时间变化的动力学关系曲线，以能深入了解金属表面氧化膜成长规律和氧化机理。这种动力学曲线往往呈现下列三种形式（如图 6.1-9 所示）。

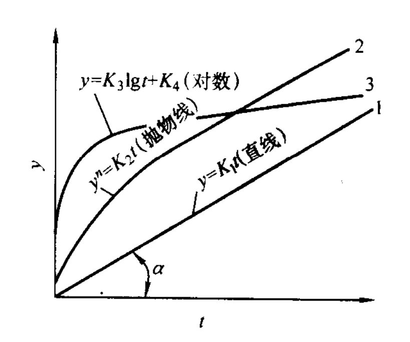


图 6.1-9　氧化膜成长规律——在 $y-t$ 坐标系统中的直线（曲线 1）、抛物线（曲线 2）和对数（曲线 3）规律

一是遵循直线规律 $y=K_1t$ 变化，表示金属在氧化过程中不能生成保护性膜，氧化膜的生长速度始终保持不变。

二是遵循抛物线规律 $y^n=K_2t$ 变化，表示金属表面氧化膜的成长随膜的增厚而不断地变慢，表明氧化膜有一定保护作用，能在一定程度上阻碍金属继续氧化。

三是遵循对数规律 $y=K_3\lg t+K_4$ 变化，表示氧化膜随时间增加而增厚所受到的阻碍作用更大，膜的保护性能十分优良。

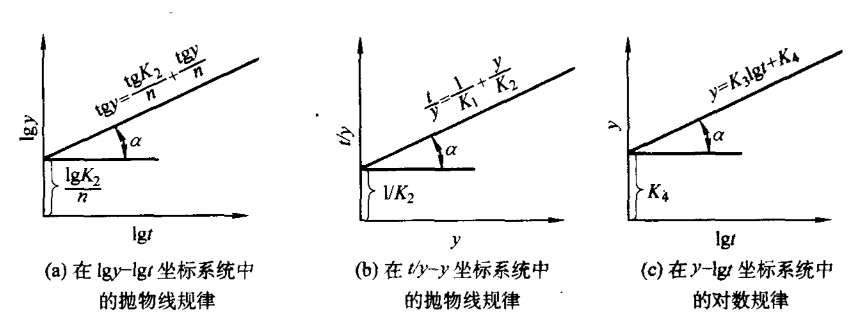
在这三种形式的曲线中，直线规律比较简单，容易绘制并可从图中直接求得有关参数。而抛物线和对数规律的曲线，有时容易相互混淆难以分辨，根据曲线形状往往无法得出膜随时间成长过程中所遵循的规律。因此，需进一步对这两种形式的曲线作图，即利用 $\lg y=f(\lg t)$、$t/y=f(y)$ 和 $y=f(\lg t)$（见图 6.1-10）等函数网格，顺序地把曲线化成直线，直到得出正确结论。然后再从图上求出参数 n 和系数 K，最后得到相应的经验方程式[9]。

$\lg y=f(\lg t)$ 和 $t/y=f(y)$ 是表示氧化膜服从抛物线规律成长，前者为指数 $n\geqslant2$ 的情况，后者为 $1<n<2$ 的情况。当 $n>2$ 时，表示扩散阻滞作用比由于膜的厚度增大而确定的阻滞作用更为强烈，即膜中扩散系数随膜厚增大而有可能减小，合金元素氧化物的掺杂、离子扩散、阻挡层的形成是造成高于平方抛物线关系的可能原因。$n<2$ 时，表示膜在成长过程中，由于膜的外层经常裂开，扩散阻滞作用并不随膜厚增大而正比地增长，只是呈比较小的程度上升，应力、孔洞和晶界扩散是造成低于平方抛物线关系的可能原因。

$y=f(\lg t)$ 是表示氧化膜服从对数规律成长，意味着氧化过程受到的阻滞远较抛物线关系大，金属表面膜层具有优良保护性能。遵守这种规律的氧化，不能持续无限长时间。当氧化膜达到一定厚度时，氧化膜中的扩散就可能成为控制因素，这时氧化规律就由对数规律转变为抛物线规律。所以对数规律一般是在较低温度下或氧化前期阶段所呈现的规律。

3）金相法　有些材料在氧化试验过程中，发生了氧渗入金属内部形成氧化物，有时沿晶界形成。这种发生在金属/膜界面的内层优先氧化过程也称为内氧化，采用重量法往往难以正确评定抗氧化性能，此时必须采用金相法观察氧化特征和测定氧化深度。





(a) 在 lgy-lgt 坐标系统中的抛物线规律　(b) 在 t/y-y 坐标系统中的抛物线规律　(c) 在 y-lgt 坐标系统中的对数规律

图 6.1-10 氧化膜成长遵循抛物线和对数规律变化

金相法检测是在试样切割镶嵌后的抛光状态下通过 100 倍金相显微镜观察测定的。测量方法示于图 6.1-11，结果用平均总氧蚀深度 $\overline{D}$ 和最大总氧蚀深度 D_{max} 的大小来评定，即：

$$\overline{D} = \frac{A - A_1}{2}$$

$$D_{max} = \frac{A - A_2}{2}$$

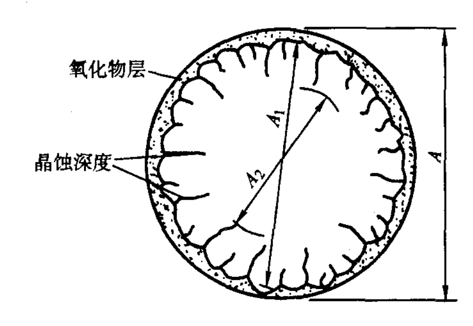


图 6.1-11 金相法腐蚀深度的测量

A—原始直径；A_1—去除氧化物腐蚀层的平均直径；
A_2—去除最大晶蚀深度的直径；
表面减小率 = $A - A_1$；最大渗透率 = $A - A_2$

4）力学法

凡是氧化反应发生到金属内部的，往往都会造成材料力学性能降低，尤其是抗弯和抗拉强度发生明显变化。根据测定后有关力学性能的变化程度，可评定材料抗氧化性能。

3 电化学测试

绝大多数腐蚀过程的本质是电化学性质的，因此，在腐蚀及其控制的试验研究中，电化学测试是非常重要的。金属腐蚀的电化学测试主要包括：电极电位测试、极化曲线测试、极化电阻（曾称为“线性极化”）测试、电化学阻抗（曾称为“交流阻抗”）谱（EIS）测试等。电化学测试既可应用于全面腐蚀也可应用于局部腐蚀的试验研究中。美国 ASTM 已制定颁布一系列有关金属腐蚀电化学测试方法标准，主要包括：G3—89“适用于腐蚀试验中电化学测量的惯例（规则）”、G5—94“进行恒电位和动电位阳极极化测量的标准参考试验方法”、G59—97“进行动电位极化电阻测量的标准试验方法”、G61—86“铁基、镍基、或钴基合金局部腐蚀敏感性的循环极化测量的标准试验方法”、G100—89“进行循环阶梯电流极化的标准试验方法”、G102—89“由电化学测量计算腐蚀速率及相关信息的标准操作”等。我国目前已制定颁布的相关腐蚀电化学标准主要有：GB/T 17899—1999“不锈钢点蚀电位测量方法”、GB/T 13671—92“不锈钢缝隙腐蚀电化学试验方法”、GB/T 17848—1999“牺牲阳极电化学性能试验方法”等。

本节主要介绍一些常用电化学测试方法。

3.1 电极电位测定

3.1.1 电极电位定义

任何一个电化学腐蚀过程都是发生在腐蚀金属与所接触的导电介质（电解质溶液）的界面上。当金属与电解质溶液接触时，在金属/溶液界面处将产生电化学双电层，此双电层两侧的金属相与溶液相之间的电位差称为电极电位。电极电位与金属的本性和水溶液中各种物质的本性、浓度（或是与液相平衡的气体压力）、温度等条件有关。电极电位决定着电化学反应的方向。每一种金属都有自己的电极电位。通常电极电位负值表示金属容易转变为离子状态进入溶液，电极电位愈负金属愈不耐蚀。电极电位正值表示金属不容易离子化，电极电位愈正金属愈耐蚀。电极电位的测量和控制，在金属腐蚀与防护的研究中十分重要，是各种电化学测量的基础。

迄今为止，无论是用理论计算还是实验测定，都无法得到单个电极上双电层电位差的绝对值，即还无法测定单个金属电极的绝对电极电位值。通常所讲的电极电位，都是相对电极电位，是可以测量的，其定义是：任一金属电极与氢电极组成无液体接界电位的电池电动势就是该金属的电极电位。国际上统一规定，氢电极的标准电极电位为零。

3.1.2 参比电极

如上所述，要测量金属的电极电位，必须将该金属与氢电极组成测量电池，然后用电位差计或其他测量仪器测出该电池的电动势。氢电极在金属电极电位测量中起比较电极的作用，电化学测量中将它称为参比电极。由于氢电极制作和使用都较困难，在实际测量中，经常采用比较方便的饱和甘汞电极、银-氯化银电极和铜-硫酸铜电极等作为参比电极。饱和甘汞电极具有稳定的电极电位，结构简单、制作容易等优点，在实验室试验中得到了广泛应用；饱和甘汞电极的缺点是其电极电位对温度较敏感，尤其在温度下降时滞后现象严重，重新达到平衡要很长时间。银-氯化银电极的电极电位稳定，重现性好，而且结构简单，使用方便，因此除在实验室中应用（特别是用于高温高压条件）外还广泛用于船舶阴极保护等。铜-硫酸铜电极结构简单，制作容易，坚固牢靠，是一种工业应用的简易参比电极；钢构筑物在土壤中实施阴极保护时常采用硫酸铜电极进行电位监控。在记录和报告电极电位测试结果时，须注明电位数值是相对于何种参比电极的。几种不同参比电极的电极电位及温度系数列于表 6.1-10（ASTM G3—89）。

3.1.3 自然腐蚀电位（开路电位，OCP）

金属在水溶液中发生电化学腐蚀时，其表面上至少同时发生两个不同的电极反应，一个是金属的氧化反应（阳极过程），另一个是溶液中氧化剂的还原反应（阴极过程）。在腐蚀过程中氧化反应和还原反应的速度是相等的，金属表面上没有电荷的积累，净电流等于零。因此，受腐蚀的金属在其所接触的介质中能长期保持一个大体稳定的电位。这个电位

表 6.1-10 一些参比电极的参数

名称	结构	25℃时的电极电位/V		温度系数[A] mV/℃	一般用途	代号
		E	E^B			
标准氢电极	$(Pt)H_2(1\ atm)/H^+(a=1)$	0.000	…	—	酸性介质	SHE
饱和甘汞电极	Hg/Hg_2Cl_2/饱和 KCl	0.241	0.244	-0.65	中性介质	SCE
1 mol/L 甘汞电极	Hg/Hg_2Cl_2/1 mol/L KCl	0.280	0.283	-0.28	中性介质	NCE
0.1 mol/L 甘汞电极	Hg/Hg_2Cl_2/0.1 mol/L KCl	0.334	0.336	-0.08	中性介质	
(1 mol/L) 氯化银电极	Ag/AgCl/1 mol/L KCl	0.235	…	-0.62	中性介质	
0.6 mol/L (海水) 氯化银电极	Ag/AgCl/0.6 mol/L KCl (海水)	0.25	…	…	中性介质	
0.1 mol/L 氯化银电极	Ag/AgCl/0.1 mol/L KCl	0.288	…	-0.65	中性介质	
饱和硫酸铜电极	$Cu/CuSO_4$ (饱和)	0.30	…	+0.03	土壤、中性介质	
(标准) 硫酸亚汞电极	$Hg/Hg_2SO_4/H_2SO_4$	0.616	…		酸性介质	

注：A—标准氢电极在任何温度下的电极电位值均定为“0”。
B—包含液体接界电位。

称为自然腐蚀电位，用 E_{corr} 或 E_0 表示。相应地在腐蚀条件下得到的稳定溶解电流称为腐蚀电流，用 I_{corr} 或 I_0 表示。自然腐蚀电位是在电极上没有外电流流过下建立的，又称开路电位 (OCP) 或零电流电位。

自然腐蚀电位的数值介于金属上两个电极反应的平衡电位之间，其绝对值同样无法测定或计算。通常将受腐蚀的金属和参比电极组成电池，该电池的电动势就是金属在给定介质中的腐蚀电位相对值。

3.1.4 电极电位测量

电极电位测量通常有两种情况：①测量腐蚀体系无外加电流作用时的自然腐蚀电位（即开路电位）及其随时间的变化；②测量金属在外加电流作用下的极化电位及其随电流或随时间的变化。

图 6.1-12 (ASTM G3—89) 为一种电极电位测量装置示意图。

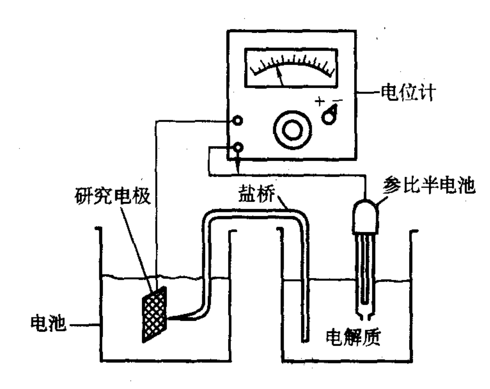


图 6.1-12 一种电极电位测量装置示意图

测量电极电位时，必须保证由研究（工作）电极与参比电极组成的测量回路中无电流通过，或流过的电流小到可以忽略的程度，因此，应选用高输入阻抗的电位测量仪器，例如，直流数字电压表、直流电位差计、恒电位仪等等。选用一个稳定可靠的合适的参比电极是保证准确测量电位的另一个重要条件。此外 应尽量使鲁金毛细管的尖嘴靠近金属电极表面，以减少溶液欧姆压降对电位测量值的影响．通常控制毛细管尖嘴到金属电极表面的距离为毛细管本身直径的 1~2倍。

3.1.5 电极电位测量的部分应用实例

通过测量金属的自然腐蚀电位可以了解该金属在给定介质中的腐蚀倾向，制订工业金属和合金在实际腐蚀体系中的电极电位表（又称电偶序）。可根据不同金属或合金在电偶序中的位置，判断它们接触后产生的电偶效应，见本章第 7 节。

根据热力学数据，已绘制发表了许多金属/水溶液体系的电位 - pH 图，将实测的电极电位与其进行比较，可预测该金属在试验条件下是否会发生腐蚀以及可能的腐蚀产物的主要成分。

测量电极电位随时间的变化对于了解腐蚀金属表面状态的变化是很有用的。一般来说，在电位随时间变得更正的过程中，金属表面保护膜的形成和修补将降低腐蚀速率；而在电位随时间变得更负的过程，金属表面保护膜受到破坏，使腐蚀加剧进行。

电位测定在点蚀、缝隙腐蚀、晶间腐蚀、应力腐蚀破裂等局部腐蚀的试验研究和预防预测中也得到应用，可分别参阅有关章节。

电位测量及控制在电化学保护工程中具有重要地位。在阴极保护和阳极保护中都需要经常测量被保护金属构件的电位，并加以控制。

3.2 极化曲线测量

测量和绘制极化曲线是金属腐蚀试验中很重要的一项电化学测量方法。极化曲线可用以测定金属的腐蚀速度；研究金属和合金的钝化行为，评定和筛选耐蚀合金；研究各种局部腐蚀；还可以考察发生腐蚀的原因，研究腐蚀机理，判断腐蚀过程控制环节，提出保护措施。此外，极化曲线对研究缓蚀剂作用机理，评定缓蚀效果以及选择电化学保护参数等都有重要作用。

3.2.1 极化曲线原理

在发生电化学腐蚀时，金属表面上形成无数腐蚀电池，微阳极上发生氧化反应，微阴极上发生还原反应。对于均匀腐蚀来说，与氧化反应（释放出带负电荷的电子）对应的电流为阳极电流 (I_a)，取正值；与还原反应（得到电子）对应的电流为阴极电流 (I_c)，取负值。在阳极电流作用下阳极区的电位由平衡电位 $E_{e,a}$ 向正方向移动，可得到阳极极化曲线。在阴极电流作用下阴极区的电位由平衡电位 $E_{e,c}$ 向负方向移动，可得到阴极极化曲线。将此两条极化曲线画在一张图上可得极化曲线图。

极化曲线图坐标的取法一般是：以电位 (E) 为纵坐标，以电流 (I) 或电流密度 (i) 为横坐标。在电位 - 电流密度极化图上，电流密度坐标单位可用线性的 [即：电流密度 i]，也可用对数的 [电流密度的对数 $\lg i$]。一般而言，采用 $E=f(\lg i)$ 方式的极化曲线（即电流密度为对数座标）更适用于电流密度变化范围很大的电化学反应，且有利于展现 Tafel（塔菲尔）关系，这种表达式的缺点是正、负电流（或电流密度）在同一象限，不甚直观；而采用 $E=f(i)$ 方式的极化曲线（即线性极化曲线图）中，$i>0$（右侧）代表



氧化过程，$i<0$（左侧）代表还原过程，这种表示法较为直观，推荐用于电流密度或电位范围很小的条件下的研究，或电流密度由阳极向阴极转变的区域很重要的情况下的研究；线性的极化图也用于测定极化电阻 R_p（见下面的3.3节）。

3.2.2　极化曲线测量方法

当浸泡在腐蚀介质中的金属有外加电流流过时，同样会发生腐蚀金属电极的极化。在外加阳极电流作用下，金属的电位由自然腐蚀电位 E_{corr} 向正方向移动，一般情况下使腐蚀速度增大；在外加阴极电流作用下，金属的电位由自然腐蚀电位 E_{corr} 向负方向移动，减小了氧化电流，从而使腐蚀速度下降。极化曲线的实际测量通常是在外加电流作用下进行的。

极化曲线测量方法一般可分为两类：

1）控制电流法　以电流为自变量，遵循规定的电流变化程序，测定相应的电位随电流变化的函数关系。控制电流法的实质是，在每一个测量点及每一个瞬间，电极上流过的电流都被恒定在规定的数值，故又称恒电流法。由此法测定得到的极化曲线称为恒电流极化曲线。

2）控制电位法　以电位为自变量，遵循规定的电位变化程序，测定相应的电流随电位变化的函数关系。控制电位法的实质是，在每一个测量点和每一个瞬间，电位被恒定在规定的数值，故又称恒电位法。由此法测定得到的极化曲线称为恒电位极化曲线。

控制电流法和控制电位法按其自变量的变化特征又可分为稳态法、准稳态法和连续扫描法。

稳态法是指在每一个给定电流（或给定电位）下相应的响应信号极化电位（或极化电流）完全达到稳定不变的状态。在测量技术上要求某个参数达到完全不变是不可能的。因此，实际测量中考虑到仪器的精度及实验要求，规定稳态恒电流测量的电位在5 min内变化不超过1~3 mV。

准稳态法是指在给定自变量的作用下，相应的响应信号并未达到完全稳定。人为规定在每一个自变量停留同样的时间，在时间到达前的瞬间记录相应的响应信号。

连续扫描法是指控制自变量以恒定的速度变化，同时测量相应的响应信号。例如，利用线性扫描讯号控制恒电位仪的电位，使其按规定的程序发生连续变化，同步地（例如，用 $X-Y$ 函数记录仪）记录电流随电位的变化，自动给出极化曲线。控制电位连续扫描测定得到的极化曲线称为动电位极化曲线。控制电流连续扫描测定得到的极化曲线称为动电流极化曲线。

控制电流法和控制电位法各有其特点和适用范围。前者简单易行，主要用于一些极化过程中腐蚀金属表面状态基本不发生变化的场合，后者一般用于极化过程中腐蚀金属表面状态发生很大变化的场合，如在阳极电流作用下金属表面形成钝化膜。

3.2.3　稳态和准稳态极化曲线测量技术

测量系统由极化电源、电流与电位检测器、电解池与电极系统等组成，其中的电极系统包括工作电极（WE，即被测量的金属试样，也称研究电极或试验电极）、辅助电极（AE，也称对电极，CE）和参比电极（RE），简称三电极系统。最基本的极化电源是恒电位仪，具有自动控制电位、响应迅速、精度高等特点，还可方便地改接成恒电流仪。通常，恒电位仪上有电流和电位指示，不需要另外采用电流和电位检测装置。图6.1-13（ASTM G5—94）为恒电位阳极极化测试线路示意图。

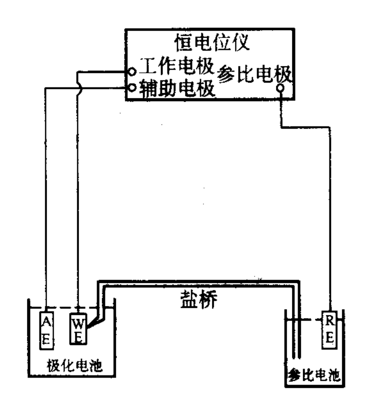


图6.1-13　恒电位阳极极化测试线路示意图

研究电极可有各种形状、尺寸和配置。对研究电极的主要要求是：

1）电极的工作表面应光洁、无污垢、无氧化皮；

2）有确定的暴露表面积，以便于准确计算电流密度；

3）研究电极的形状及其在电解池中的配置应有利于电极表面电力线分布均匀；

4）研究电极与外导线要有良好的电接触。

在极化曲线测量中，为方便电流强度与电流密度的换算，在可能的情况下，研究电极暴露面积常取1 cm^2。为此，需要对电极作封样处理。封样处理时应避免产生缝隙，否则将严重干扰试验结果。有多种封样的方法，实验室中常用的有蜡封、环氧树脂或涂料涂封；还可采用热固性或热塑性材料镶嵌（或浇铸）试样，也有用聚四氟乙烯专用夹具压紧研究电极的非工作表面。

辅助电极是极化曲线测量中与研究电极构成电流通路的电极。对辅助电极的主要要求是：

1）辅助电极不能与电解质溶液发生反应，因此通常由惰性材料如石墨和铂组成，有时也可采用镍电极或铅电极；

2）辅助电极的面积最好比研究电极大，其形状或配置应有利于电解池中的电力线均匀分布。常用的形状有层状、网状、环形和圆筒形，根据实验需要也可同时放置几个辅助电极；

3）辅助电极应是不极化或难极化电极，否则将影响测试结果。

参比电极在电极电位测量一节中已经介绍，这里不再重复。

以上三种电极要固定在充满电解质溶液的试验容器中，这种容器称为电解池。设计和安装电解池时应考虑以下因素：

1）电解池应合理布置各项接口，除了设置三电极系统的研究电极、辅助电极和参比电极，还要考虑气体进出口、温度测量等；.

2）电解池的结构形式应能使研究电极表面的电力线分布均匀；

3）鲁金毛细管的位置应是可靠的、能调整的，并能尽量靠近研究电极表面以减少溶液欧姆压降对极化曲线测量的影响，但又不产生屏蔽作用；

4）电解池应有适当的容量，以保证一定的研究电极面积与电解质溶液量的比例。一般要求每1 cm^2 研究电极面积至少应有50 mL以上的电解质溶液。

图6.1-14（ASTM G5—94）为ASTM G5推荐的极化电解池示意图。

3.2.4　动态扫描测量系统

测量动电位极化曲线的电位扫描系统特征是加到恒电位仪上的基准电压随时间呈线性变化，因此，研究电极的电位（E）也随时间（t）线性变化。

电位扫描系统的工作方式有多种类型，按扫描速度可分为：

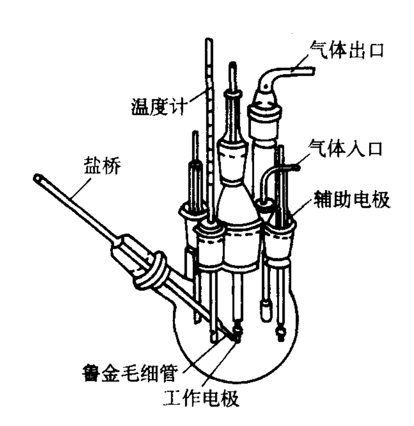


图 6.1-14　ASTM G5 推荐的极化电解池示意图

1）慢速扫描，用于稳态和准稳态极化曲线测定，最慢速度为 10^{-2} mV·s；

2）快速扫描，用于暂态测量。

传统的动电位扫描测量极化曲线的测试系统接线图见图 6.1-15。现代化的测试系统则将线性扫描电位讯号发生器、恒电位仪、对数转换器（图中 lg*I*）以及记录仪等集成在一起，用计算机控制。

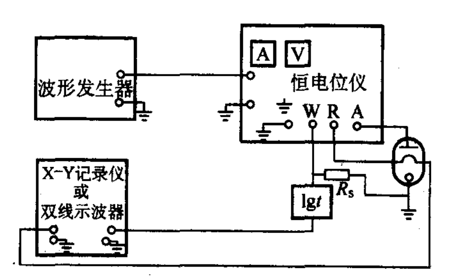


图 6.1-15　传统的动电位扫描测量极化曲线的测试系统接线图

3.2.5　极化曲线应用举例

1）极化曲线外延法测定金属腐蚀速度　实验测定的极化曲线（实验极化曲线，也称表观极化曲线）是在对金属试样通以外加电流（或外加电位）进行极化的条件下得到的。在实验极化曲线上，阴极和阳极的极化曲线起点都是腐蚀电位 E_{corr}，如图 6.1-16 所示。

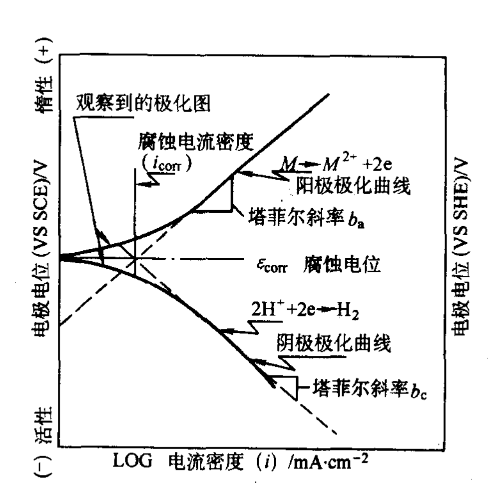


图 6.1-16　腐蚀金属阳极和阴极极化曲线示意图

金属腐蚀速度由电化学极化控制的腐蚀过程称为活化极化控制的腐蚀过程。例如，金属在不含氧及其它去极化剂的非氧化性酸溶液中腐蚀时，如果金属表面上不生成钝化膜，则阳极溶解反应与阴极氢离子还原反应均由活化极化控制。对于活化极化控制的腐蚀体系，在极化曲线上的强极化区（例如，当极化电位偏离腐蚀电位约 50 mV 以后），极化电位与外加的电流密度服从简单的对数关系，可用下式表示：

$\eta_a = -b_a \lg i_{corr} + b_a \lg i_a$

$\eta_c = -b_c \lg i_{corr} + b_c \lg i_c$

η_a 为阳极极化过电位，$\eta_a = E - E_{corr}$

η_c 为阴极极化过电位，$\eta_c = E_{corr} - E$

用 η 对 $\lg i$ 作图，可得两条直线。此直线称为塔菲尔直线。b_a 与 b_c 为塔菲尔直线的斜率，又称塔菲尔常数。活化极化控制的极化曲线上这一区段称为塔菲尔区。这两条塔菲尔直线延长线的交点处 $i_a = i_c$，即金属的（自）腐蚀电流密度 i_{corr}，与此点对应的电位即是金属的腐蚀电位 E_{corr}，如图 6.1-16 所示。

2）阳极极化曲线评定耐蚀合金　许多耐蚀合金都是通过其在使用介质中表面上能形成致密的保护膜来提高其耐蚀性。一旦腐蚀过程中金属表面形成了难溶性的保护膜（大都是氧化膜），从而抑制了金属的阳极溶解，这些合金钝化的阳极极化曲线上会出现一稳定的钝化区，在钝化电位下，金属腐蚀速度要下降几个数量级。这类阳极极化曲线称为钝化极化控制的的极化曲线，如图 6.1-17（ASTM G3—89）所示。

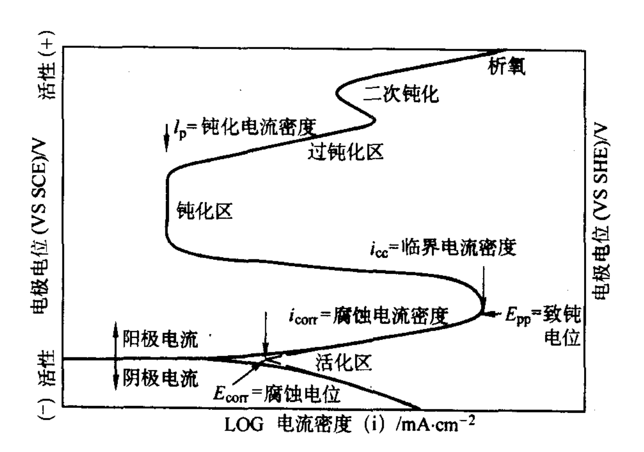


图 6.1-17　钝化金属典型的阳极和阴极极化曲线示意图

钝化金属的阳极极化曲线上有几个特征参数：

E_{pp}—致钝电位；

i_{cc}—临界电流密度（与致钝电位对应的最大电流密度，也称为致钝电流密度）；

i_p—钝化电流密度（也称为维钝电流密度）。

通常，致钝电位愈负，致钝电流密度及维钝电流密愈小，则该合金的耐蚀性愈好。因此，可通过比较不同合金在同一介质或同一合金在不同介质中的阳极极化曲线及以上特征参数来评定耐蚀性能的优劣。

ASTM G5—94 给出了测定 430 不锈钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的恒电位和动电位阳极极化曲线的标准参考试验方法，可用来检查测试者的试验技术和测试仪器是否符合要求；其附录中还讨论了与标准极化曲线产生偏差的可能原因，可供参考。

3.3　极化电阻技术测量腐蚀速度

极化电阻 R_p 定义为腐蚀金属电极的极化曲线（$E-i$ 图）在自腐蚀电位 E_{corr} 处的斜率。极化电阻 R_p 与腐蚀电流密度 i_{corr} 的关系如下：

$$\left[\frac{d(\Delta E)}{di}\right]_{\Delta E=0} = R_p = \frac{b_a b_c}{2.303(b_a + b_c)\, i_{corr}}$$

式中，b_a 为阳极 Tafel 斜率；b_c 为阴极 Tafel 斜率；$\Delta E =$

$E-E_{corr}$，其中 E 为试样电位。

该式就是著名的 Stern-Geary 极化电阻方程式。

图 6.1-18（ASTM G3—89）表示一个 ΔE（$E-E_{corr}$）与电流密度关系的极化图（实线），由该曲线在腐蚀电位 E_{corr} 处的斜率可求出极化电阻 R_p。

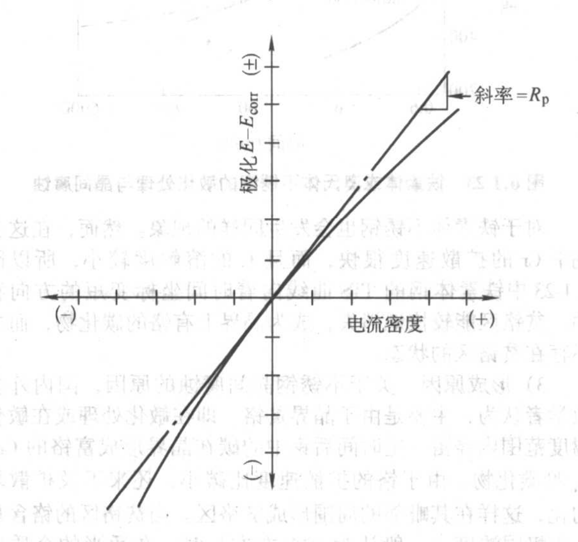


图 6.1-18 测定极化电阻的线性极化示意图

线性极化法测极化电阻也称为微极化区测量。在实际测量中，通常选择一个微小的极化范围 ΔE，并假定在这一极化范围内极化曲线的线段可以作为直线来处理。定义线性极化电阻

$$R_p=\left[\frac{\Delta E}{\Delta i}\right]_{E_{corr}}$$

因此得到线性极化方程式：

$$R_p=\frac{B}{i_{corr}} \text{或} i_{corr}=\frac{B}{R_p}$$

式中，B 称为 Stern-Geary 系数，

$$B=\frac{b_a b_c}{2.303\ (b_a+b_c)}$$

ASTM G59—97 规定极化电阻 R_p 的量纲为 Ω-cm²，i_{corr} 为 nA/cm²（mμA/cm²），B 为 V，这样，腐蚀电流 i_{corr} 与极化电阻 R_p 的关系成为

$$i_{corr}=10^6\ \frac{B}{R_p}$$

在实际应用中，通常限制极化范围为

$|\Delta E| \leqslant 10$ mV（ASTM G59—97 中为 30 mV）

由线性极化方程式可见，要得到 i_{corr}，除了准确地测出 R_p，还要知道塔菲尔常数 b_a、b_c 或知道总常数（Stern-Geary 系数）B。对于确定的腐蚀体系，b_a 和 b_c 在腐蚀过程中基本不变，因此 B 值基本上为一常数，可以用多种方法来确定，包括极化曲线法、挂片失重校正法、从电化学特性计算 b_a 和 b_c 值、弱极化区测量法以及查文献数据或估计等方法，在此不一一介绍。对于活化极化控制的体系，b 值的范围是有限的，一般在 0.03～0.18 V 之间，大多数体系则落在 0.06～0.12 V 之间。因此，常常取 B 值为 22 mV 左右。

极化电阻与金属在腐蚀电位（E_{corr}）或其附近的全面（均匀）腐蚀速率有关。极化电阻测量是一种测量全面腐蚀速率的精确的快速方法，通常用于实时腐蚀监测，也可用来对合金及缓蚀剂等按全面腐蚀抗力顺序进行分级排列。

ASTM G59—97 推荐了进行 430 不锈钢在 0.5 mol/L H_2SO_4 溶液中的动电位极化电阻的标准试验方法，可用来检验或校正极化电阻测量设备；也可用来验证测试者的实验技术，或培训操作者在进行极化电阻测量时的试样制备及实验技能。

4 晶间腐蚀及测试

4.1 概述

1）定义 在一定的介质中，金属材料沿着或紧挨着晶粒边界所发生的腐蚀称为晶间腐蚀。其特征是晶界腐蚀的速度远大于晶粒的腐蚀速度；不锈钢的晶间腐蚀多发生在酸性介质中。出现这种腐蚀的金属主要有不锈钢、铝及铝合金、铜合金和镍合金等。

2）特征 不锈钢在适当的温度范围内加热（敏化）后，在某些介质中容易产生晶间腐蚀。这种类型的腐蚀，无论是奥氏体不锈钢或铁素体不锈钢，还是奥氏体＋铁素体双相不锈钢都可能发生。图 6.1-19 为奥氏体不锈钢晶间腐蚀形貌。图 6.1-20 为铁素体不锈钢晶间腐蚀形貌。图 6.1-21 为奥氏体＋铁素体双相不锈钢晶间腐蚀形貌。

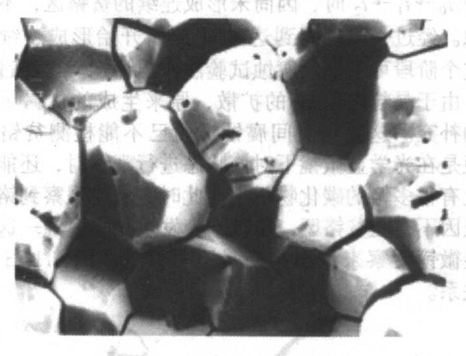


图 6.1-19 奥氏体不锈钢晶间腐蚀形貌

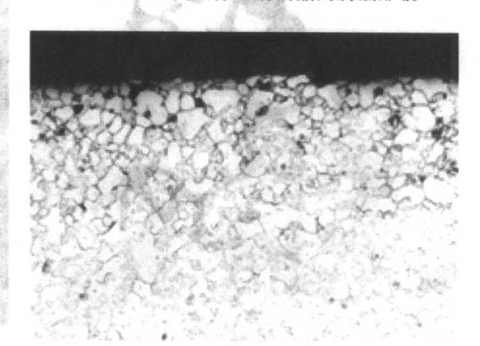


图 6.1-20 铁素体不锈钢晶间腐蚀形貌

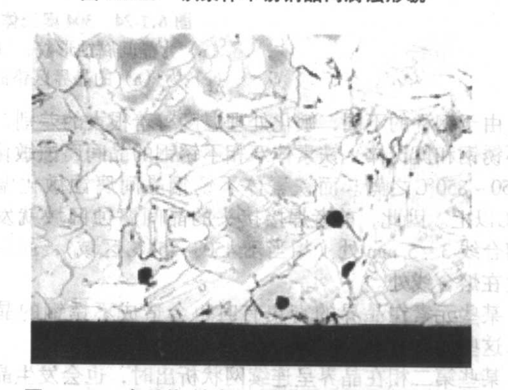


图 6.1-21 奥氏体-铁素体双相不锈钢晶间腐蚀形貌

经敏化处理后生成的贫铬区，含铬量可降低到 5% 左右，由俄歇电子能谱测得其宽度为 200～300 nm。图 6.1-22 表明了这种情况。含铬量为 12% 以上的不锈钢，因处于钝态而具有优异的耐蚀性，含铬量在此以下的部分则易受腐蚀，因而造成晶间腐蚀。

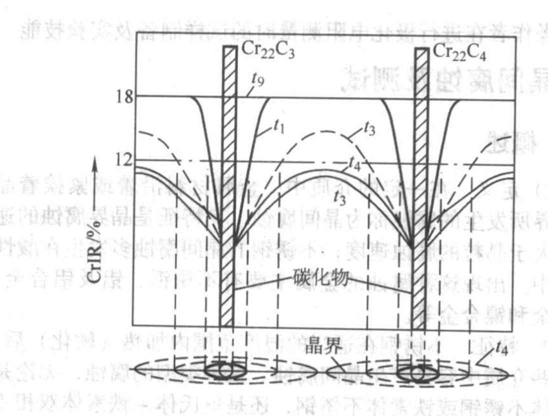


图 6.1-22 晶界含铬量随时间的变化

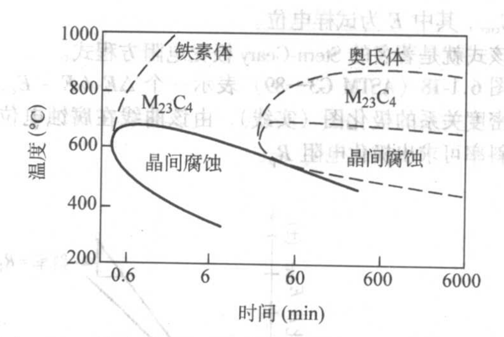


图 6.1-23 铁素体或奥氏体不锈钢的敏化处理与晶间腐蚀

由图 6.1-22 可以进一步考察贫铬区的生成过程。敏化时间由 $t_0 \rightarrow t_1 \rightarrow t_2$ 时，因尚未形成连续的贫铬区，不发生晶间腐蚀。经过一段时间到达时间 t_3 后开始形成连续的贫铬区，这个阶段可用晶间腐蚀试验法作出评定。再经过较长时间后，由于晶粒内部 Cr 的扩散，原来生成的贫铬区重又得到铬的补充。这时用晶间腐蚀试验已不能检测贫铬区的存在。但是在光学显微镜下对该状态进行观察时，还能见到在晶界上有很多铬的碳化物析出。此时，虽能观察到铬的碳化物，但因不存在贫铬区，所以不会发生晶间腐蚀。这说明仅根据显微镜观察来作出判断是不可靠的。图 6.1-23 表示了这种关系。

对于铁素体不锈钢也会发生同样的现象。然而，在这类钢中 Cr 的扩散速度很快，而且 C 的溶解度较小，所以图 6.1-23 中铁素体钢的 TTS 曲线向着时间坐标变短的方向移动。贫铬区能较快地消失，成为晶界上有铬的碳化物，而并不存在贫铬区的状态。

3）形成原因　关于不锈钢晶间腐蚀的原因，国内外多数学者认为，主要是由于晶界贫铬。即在敏化处理或在敏化温度范围内停留一定时间后钢中的碳在晶界形成富铬的 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物。由于铬的扩散速度比碳小，还来不及扩散均匀化，这样在其毗邻的周围形成贫铬区。当贫铬区的铬含量小于极限浓度（一般认为 12% 左右）时，在适当的介质中就会出现晶间腐蚀。电子探针揭示了晶间碳和铬的浓度分布，见图 6.1-24。

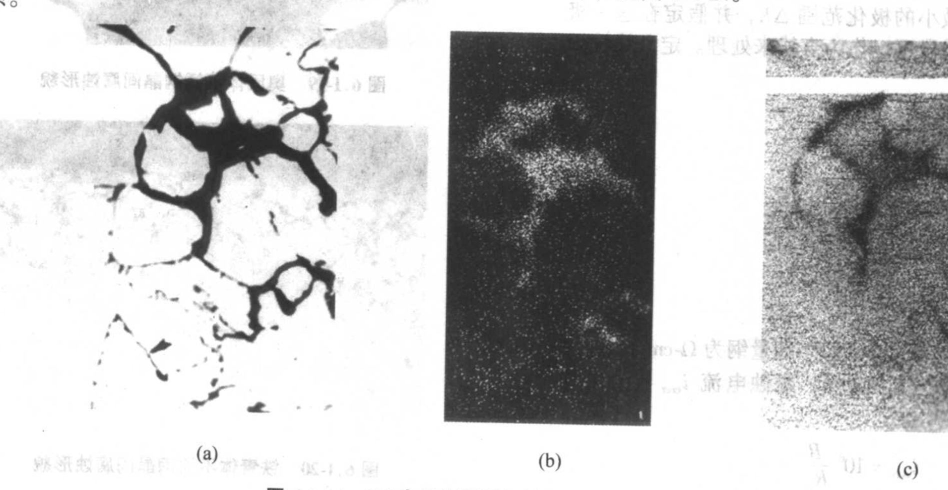


图 6.1-24 304 奥氏体不锈钢敏化后晶界区碳浓度面扫描图像

（a）为晶间腐蚀形貌；（b）为（a）的晶界区炭的浓度面扫描图象；（c）为（a）的晶界区铬的浓度面扫描图象。碳和铬在腐蚀区都富集

由于钢种的不同，敏化处理温度有着很大的差别，奥氏体不锈钢和奥氏体 + 铁素体双相不锈钢的晶间腐蚀敏化温度为 450 ~ 850℃之间。而铁素体不锈钢晶间腐蚀敏化温度为 850℃以上。因此，前者焊接接头的晶间腐蚀区域就发生在离熔合线 3 ~ 5 mm 处（相当于 450 ~ 854℃区域），而后者则发生在熔合线处。

某些元素在晶界的富集有时也会造成不锈钢的晶间腐蚀，这些元素有 P、S、Si、Mo 等。

某些第二相在晶界呈连续网状析出时，也会发生晶间腐蚀，例如 σ-相在热浓硝酸中是不耐蚀的，当不锈钢中含有容易形成 σ-相的元素（如 Cr、Mo、Si 等）时，在一定温度条件下（如 700 ~ 850℃）而形成连续网状分布时，就会发生晶间腐蚀。这种类型的腐蚀也可以说是析出相的选择性腐蚀。

4）控制措施　在合金成分方面：①应用现代二次精炼技术提高合金的纯净度，使杂质元素降到极少的限量；②添加有利于抑制在晶界析出 $Cr_{23}C_6$ 的合金元素；③添加可结合碳的稳定化元素，如钛或铌，使碳与它们优先生成 TiC 或 NbC，从而减少在晶界析出 $Cr_{23}C_6$ 的量；④添加能降低碳的活度的元素，如铬；⑤减少镍含量和添加锰，通过推迟沉淀相析出时间的运动学控制，来达到不发生晶间腐蚀的目的。

在析出部位方面：①细化晶粒使沉淀相因晶界增多而分散，不构成网状；②在敏化处理前，进行适当的冷加工；③使奥氏体基体组织中含有少量的 δ 相或使 α 基体组织中含有少量的 γ 相。

在热力学方面：①对奥氏体不锈钢采取固溶 + 淬火处理，抑制晶界析出沉淀相。②如果铁素体不锈钢中含有较低量的镍[ω(Ni) = 0 ~ 0.25%]，淬火后应在 600 ~ 800℃下进行回火处理；如果含 Ni 量 ω（Ni）> 3%，则应按①进行固溶处理。③采用长时间回火或时效处理，使沉淀相球化、聚集，不成网状和使晶间区贫乏元素得当补充。④选择不使 σ



相析出的热处理制度。⑤如果含稳定化元素 Ti 或 Nb 的钢种有晶间腐蚀倾向的话，则应重新固溶处理，然后再在 800～900℃的温度区间进行稳定化处理。

4.2　不锈钢的晶间腐蚀试验方法

不锈钢的晶间腐蚀试验方法，许多国家都已标准化，如我国制定的不锈钢晶间腐蚀试验方法、美国的 ASTM A262－02ae2《Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels》、前苏联的 ГОСТ（GOST）6032－2003《Corrosion－resistant Steels and Alloys Methods for Determination of Intercrystalline Corrosion Resistance》、日本的 JIS G0571～0575 等，上述标准对不锈钢的晶间腐蚀试验方法作了详细的论述。其中主要的试验方法有：①硫酸-硫酸铜-铜屑试验法；②硫酸铁-硫酸试验法；③沸腾 65%硝酸试验法；④硝酸＋氟化物试验法；⑤草酸电解试验法等。

各种试验方法有其不同的作用，草酸电解试验法主要用来进行筛选试验，不锈钢在还原性介质中使用时多用硫酸＋硫酸铜＋铜屑试验法；在氧化性介质中使用时多用沸腾65%硝酸试验法，检验 σ-相引起的晶间腐蚀时只能用沸腾65%硝酸试验法。几种主要的晶间腐蚀试验方法的比较见表6.1-11。

几种主要的晶间腐蚀试验溶液的氧化-还原电位见图6.1-25。当试验溶液能使晶间贫铬的试样在溶液中所建立的腐蚀电位处在图 6.1-25 中 A 影线区中时，就会因 $J_{晶} >> J_{晶}$ 粒而显示晶间腐蚀。能使不锈钢的腐蚀电位处在 A 影的方法有：硝酸-氢氟酸法、硫酸-硫酸铜法、硫酸-硫酸铁法、硝酸法等等。例如，采用硫酸-硫酸铜法试验时，假定贫铬晶间区含 Cr 质量分数为 10%，相应于腐蚀电位区下的电流密度就已可远远大于正常成分[ω(Cr)18%]晶粒的腐蚀电流密度（参看图 6.1-25 中相应硫酸-硫酸铜法腐蚀电位特征区虚线与实线所示的电流密度）。

4.2.1　不锈钢晶间腐蚀草酸电解法

本方法适用于检验奥氏体不锈钢晶间腐蚀的筛选试验。试样在 10%草酸溶液中电解浸蚀后，在显微镜下观察被浸蚀表面的金相组织以判定是否需要进行硫酸-硫酸铁、65%硝酸、硝酸-氢氟酸以及硫酸-硫酸铜等长时间热酸试验。使用的电解浸蚀装置见图 6.1-26。

试验时试样为阳极。浸蚀电流密度为 1 A/cm²。浸蚀时间为 90 秒。浸蚀溶液温度为 20℃～50℃。浸蚀组织分七类，筛选试验与其他试验方法的关系见表 6.1-12。

4.2.2　不锈钢硫酸-硫酸铁腐蚀试验法

本方法适用于奥氏铁不锈钢在硫酸-硫酸铁溶液中煮沸试验后。以腐蚀率评定晶间腐蚀倾向的试验方法。

用硫酸配成（50%±0.3%）的溶液，然后取该溶液 600 mL 加入 25 g 硫酸铁（硫酸铁含量为 21%～23%）加热溶解配置成试验溶液。试验时间为连续煮沸 120 小时。试验结束后以腐蚀速率［g/（m²·h）］评定试验结果（式 1）。

$$腐蚀速率 = \frac{W_{前} - W_{后}}{S \times T}$$

式中，$W_{前}$ 为试验前试样质量，g；$W_{后}$ 为试验后试样质量，g；S 为试样总面积 m²；T 为试验时间 h。

4.2.3　不锈钢 65%硝酸腐蚀试验方法

本方法使用奥氏体不锈钢在 65%硝酸溶液中煮沸试验后，以腐蚀率评定晶间腐蚀倾向的试验方法。

试验溶液为（65±0.2）%（重量百分比）的硝酸溶液。

试验共进行五个周期，每周期连续煮沸 48 h。试验结果以腐蚀率评定。计算方法同硫酸-硫酸铁试验。

表 6.1-11　晶间腐蚀试验方法的比较

试验方法	国标编号	溶液组成	试验操作方法	评定方法	适用钢种及检测对象
10%草酸浸蚀试验	GB/T 4334.1—2000	10%草酸（100 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$＋900 mL 蒸溜水）	20～50℃，在 1 A/cm² 电流密度下，阳极浸蚀 1.5 min	在 200～500 倍显微镜下观察	奥氏体不锈钢，检测各种碳化物
硫酸-硫酸铁腐蚀试验	GB/T 4334.2—2000	50% H_2SO_4 600 mL＋25g $Fe_2(SO_4)_3$	暴露于沸腾溶液中 120 h	腐蚀速率[g/(m²·h)]	奥氏体不锈钢的贫铬区及某些合金的 σ 相
65%硝酸腐蚀试验	GB/T 4334.3—2000	65%±0.2%（重量百分比）HNO_3	48 h 沸腾试验为一周期，共计 5 个周期	5 个试验周期的平均腐蚀速率[g/(m²·h)或 mm/a]	奥氏体不锈钢，检测贫铬区，σ 相及碳化物
硝酸-氢氟酸腐蚀试验	GB/T 4334.4—2000	10% HNO_3＋3%HF	暴露于 70℃的溶液中，2 h 为一周期，共计 2 个周期	同种材料交货状态与试验室热处理状态下腐蚀率的比值	含钼奥氏体不锈钢的贫铬区
硫酸-硫酸铜腐蚀试验	GB/T 4334.5—2000	100 mL H_2SO_4＋100 g $CuSO_4$＋蒸溜水稀释至 1 000 mL＋铜屑	在于沸腾溶液中暴露 16 h	弯曲 180°（铸钢件 90°）后观察有无裂缝	奥氏体不锈钢及奥氏体-铁素体不锈钢的贫铬区
盐酸腐蚀试验		10%HCl	在于沸腾溶液中暴露 24 h	（1）弯曲后观察有无裂缝 （2）金相检验	适用于哈氏（Hastelloy）合金
EPR 试验（电化学动电位再活化法试验）	日本标准 JIS G0580—1986	0.5 mol/L H_2SO_4＋0.01 mol/L] KSCN(脱气溶液)	(30±1)℃，电位扫描速度为(100±5)mV/min，回扫电位为 E_P＝0.3 V(SCE)	再活化率(%)＝$i_r/i_a \times 100$	奥氏体不锈钢，检测贫铬区

表 6.1-12 筛选试验与其他试验方法的关系

试样类别	压力加工试样				铸件、焊接试样			
试验方法 / 组织类别	硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法	65%硝酸腐蚀试验方法	硫酸-硫酸铁腐蚀试验方法	硝酸-氢氟酸腐蚀试验方法	硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法	65%硝酸腐蚀试验方法	硫酸-硫酸铁腐蚀试验方法	硝酸-氢氟酸腐蚀试验方法
一类	×	×	×	×	—	—	—	—
二类	×	×	×	○	—	—	—	—
三类	○	○	○	○	—	—	—	—
四类	—	—	—	—	×	×	×	×
五类	—	—	—	—	○	○	○	○
六类	×	×	×	×	×	×	×	×
七类	×	○	×	×	×	○	×	×

注：×表示不必做其他方法试验。
○表示要做其他方法试验。

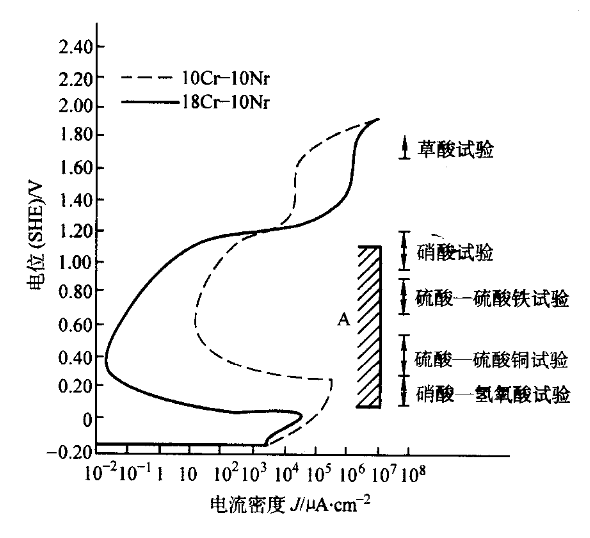


图 6.1-25 不锈钢晶间腐蚀试验溶液的氧化-还原电位

4.2.4 不锈钢硝酸-氢氟酸腐蚀试验方法

本方法适用于检验含钼奥氏体不锈钢的晶间腐蚀倾向。试验溶液为 70℃的 10% 硝酸 - 3% 氢氟酸溶液中的腐蚀速率，同基准试样腐蚀速率的比值来判定晶间腐蚀倾向。试验进行二个周期，每周期为 2 h。试验结果以腐蚀率评定，腐蚀速率 [g/(m²·h)] 计算方法同硫酸 - 硫酸铁腐蚀试验法。

将两周期的腐蚀速率数值相加，然后按如下两式求腐蚀速率的比值。

对于一般含碳量的钢种：

$$腐蚀速率的比值 = \frac{交货状态试样的腐蚀速率}{再固溶处理试样的腐蚀速率}$$

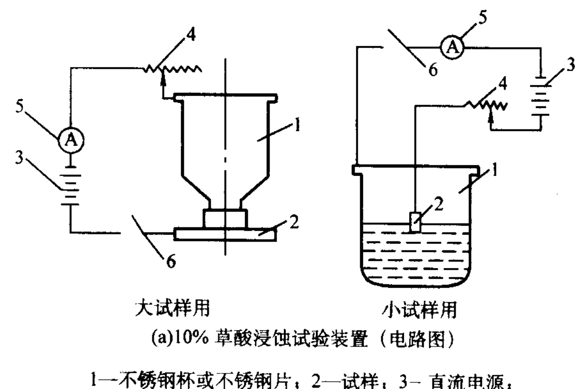
对于超低碳钢种（也用于焊接的非超低碳钢种）：

$$腐蚀速率的比值 = \frac{敏化处理后试样的腐蚀速率}{交货状态试样的腐蚀速率}$$

4.2.5 不锈钢硫酸-硫酸铜腐蚀试验方法

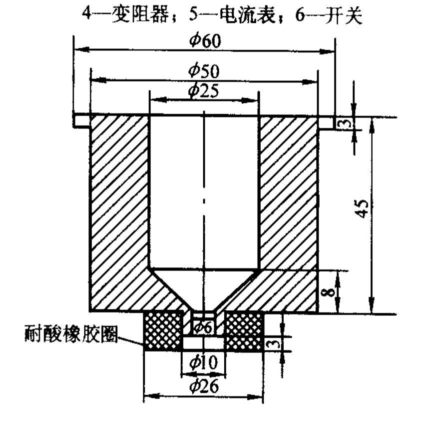
本方法适用于检验奥氏体、奥氏体-铁素体不锈钢在加有铜屑的硫酸-硫酸铜溶液中的晶间腐蚀倾向。

试验溶液的配制：100 g 硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）溶解于 700 mL 蒸馏水中，再加入 100 mL 硫酸，然后用蒸馏水稀释至 1 000 mL。试验用有回流冷凝器的磨口锥形烧瓶。在烧瓶低部铺上一层纯度不小于 99.5% 的铜屑，进行 16 h 沸腾试验后。以弯曲 9°～180°观察有无晶间腐蚀裂纹。



(a)10% 草酸浸蚀试验装置（电路图）

1—不锈钢杯或不锈钢片；2—试样；3—直流电源；4—变阻器；5—电流表；6—开关



(b) 不锈耐酸钢杯

图 6.1-26 10%草酸浸蚀试验装置及不锈耐酸钢杯

4.2.6 不锈钢晶间腐蚀试验的电化学再活化法（EPR 法）

电化学动电位再活化法（EPR 法）是基于动电位扫描技术发展而来的作为评定不锈钢敏化程度及晶间腐蚀倾向的一种电化学方法，因其具有快速、简便、定量和非破坏性检验等优点，特别是在试样因敏化程度不够，用硫酸-硫酸铜法无法评价的场合下，该法仍具有足够灵敏度对奥氏体不锈钢因晶间贫铬而引起的晶间腐蚀倾向作出评价，故很受各国重视。日本业以对此法建立了 JIS G0580—2003《Method of Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Ratio Measurement for Stainless Steels》标准。按该标准，试验溶液采用的是 0.5mol·L^{-1} H_2SO_4 + 0.01 mol·L^{-1} KSCN 溶液，温度保持 30℃。试验前，为



了消除试样表面自然氧化膜影响，应先阴极还原处理1 min，以确保试样的自然电极电位（即开路电位）≤-0.35 V（SEC）。然后以（100±5）$mV\cdot min^{-1}$的电位扫描速度，从该自然电极电位开始阳极极化，当电位达到+0.3 V（SEC）时，立即以相同的速度逆向反扫描，以出现再活化后复又使阳极电流为零的电位作为结束试验的终点。基于记录仪上所得的动点位扫描曲线（见图6.1-27），可获得相应于正在向动点位扫描下活化态最大电流密度（J_a）和逆扫下活化态的最大电流密度（J_r），应用下式求出再活化率（R_a）：

$$R_a(\%)=J_r/J_a\times 100\%$$

R_a的数值越大，表明材料晶间腐蚀倾向越大。

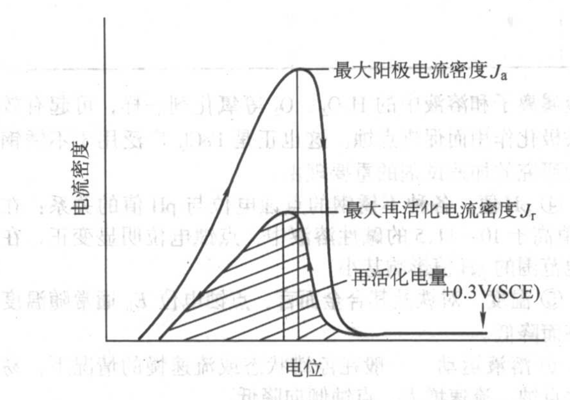


图6.1-27　EPR法试验时所得极化曲线示意图

（1）铝合金晶间腐蚀

本方法适用于含铜铝合金，铝-镁合金材料及其制品的晶间腐蚀性能试验，我国已制定GB/T 7998—2005《铝合金晶间腐蚀测定方法》，本方法是在氯化钠溶液中加入过氧化氢或盐酸，增强晶间腐蚀时的阴极去极化作用，使晶间腐蚀加速。

1）试验溶液　含铜铝合金采用$NaCl-H_2O_2$溶液，在NaCl为57 g/L溶液中，按每升溶液含10 mL过氧化氢的量，加入氯化钠溶液，混匀后立即放入试样。

铝镁合金采用NaCl-HCl溶液，在1 L的3%NaCl溶液中加入10 mL盐酸，混匀后立即放入试样。

2）试验条件

试验温度：(35±2)℃

试验时间：在$NaCl-H_2O_2$溶液中试验6 h，在NaCl-HCl溶液中试验24 h。

3）结果评定　试验后用金相显微镜放大100~500倍观察，如有网状晶界出现则为晶间腐蚀（如图6.1-28所示），并测量其晶间腐蚀最大深度。试验结果按表6.1-13评定。

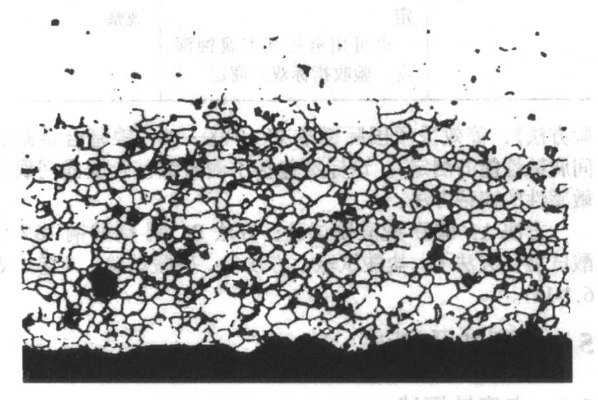


图6.1-28　典型的铝合金晶间腐蚀照片

表6.1-13　铝合金晶间腐蚀等级

级别	1	2	3	4	5
晶间腐蚀最大深度/mm	≤0.01	>0.01~0.03	>0.03~0.10	>0.1~0.3	>0.3

（2）镍基合金的晶间腐蚀

本方法适用于腐蚀环境使用的镍基合金晶间腐蚀性能测定方法，我国已制定GB/T 15260—1994《镍基合金晶间腐蚀试

表6.1-14　镍基合金晶间腐蚀试验方法比较

名称	方法A：硫酸-硫酸铁试验	方法B：铜-硫酸铜-16%硫酸试验	方法C：盐酸试验	方法D：硝酸试验
适用范围	不锈钢和含铬的锻态镍基及铁镍基合金。例 Hastelloy C、C-276、Inconel 600、625 Inoloy 800、825	测定与碳化铬或氮化铬沉淀有关的晶间腐蚀敏感性	某些高钼镍基合金	测定与x相、σ相、碳化钛或氮化钛等有关晶间腐蚀敏感性
敏化处理制度	由供需双方协商	由供需双方协商	由供需双方协商	由供需双方协商
试验溶液	600 cm^3硫酸溶液（ω=50%）+25 g分析纯硫酸铁[Fe含量ω(Fe)21%~23%，或$Fe_2(SO_3)$含量约ω=75%]	100 g硫酸铜（分析纯）溶于700 cm^3蒸溜水或去离子水，加100 cm^3硫酸（分析纯），稀释至1000 cm^3，加铜屑或铜丸	306 cm^3蒸溜水（或去离子水）+300 cm^3分析纯盐酸	ω=65%±0.2%硝酸
溶液量/试样面积	>20 cm^3/cm^2	≥8 cm^3/cm^2	≥20 cm^3/cm^2	≥20 cm^3/cm^2
试验周期	24 h[含ω(Cr)<18%的合金]，或120 h[含ω(Cr)>18%的合金]煮沸	24 h或72 h（由供需双方商定）煮沸	168 h煮沸	48 h×5个周期，每周期均用新溶液，双方协议也可用48 h+96 h+96 h周期。煮沸



续表 6.1-14

名称	方法 A：硫酸-硫酸铁试验	方法 B：铜-硫酸铜-16%硫酸试验	方法 C：盐酸试验	方法 D：硝酸试验
结果评定	腐蚀速率（失重法） 通常以计算的腐蚀率与正常退火材料的腐蚀速率比较来确定金晶间腐蚀的存在 各种合金材料的验收腐蚀速率由供需双方协商确定 也可用金相观察腐蚀深度，验收指标双方商定	弯曲 180°，韧性低（如深冷加工）的材料则由空白试样确定最大弯曲角度；放大 10 倍观察； 可疑或不能弯曲时金相观察	腐蚀速率（失重法）	腐蚀速率（失重法）

验方法》，等效采用国际标准 ISO 9400—90“镍基合金耐晶间腐蚀性能的测定”。该标准包括了测定镍基合金晶间腐蚀敏感性的四种方法：

方法 A：硫酸-硫酸铁试验；方法 B：铜-硫酸铜-16%硫酸试验；方法 C：盐酸试验；方法 D：硝酸试验。（详见表 6.1-14）。

5　点腐蚀及测试

5.1　点腐蚀概述

（1）定义

金属材料在某些环境介质中，经过一定的时间后，大部分表面不发生腐蚀或腐蚀很轻微，但在表面上个别的点或微小区域内，出现蚀孔或麻点，且随着时间的推移，蚀孔从金属表面向内部扩展形成空穴或蚀坑，形成小孔状空穴或蚀坑，金属表面形貌为产生点状的局部腐蚀，这种现象称为点腐蚀（pitting corrosion），简称点蚀（pitting），也叫做小孔腐蚀或孔蚀。

（2）特征

点蚀通常发生在易钝化金属或合金中，同时往往在侵蚀性阴离子（例如 Cl^-）与氧化剂共存的条件下，例如，不锈钢、铝及铝合金、钛及钛合金在近中性的含氯离子的水溶液或其他特定介质中，可能发生局部溶解形成孔穴而遭受点蚀。

点腐蚀的重要特征之一是在某一给定的金属—介质体系中，存在一特定的阳极极化电位门槛值，低于此电位时，不会发生点蚀，高于此电位则发生点蚀。该电位以往多称之为（钝态的）击穿（破裂）电位（breakdown potential，记为 E_b）。

点蚀电位的测定是点蚀研究的重要内容之一，是敏感性的定量评估数据。

（3）主要影响因素

1）环境因素

① 卤素离子　在氯化物中，铁、镍、铝、钛、锆以及它们的合金均可能产生点蚀。锌、铜和钴在含 Cl^- 的溶液中，也可遭受钝态的破坏。溶液中 Cl^- 浓度升高，点蚀电位下降。

② 氧化性阴离子　不少含氧的非侵蚀性阴离子添加到含 Cl^- 的溶液中时，可起到点蚀缓蚀剂作用，使点蚀电位变正，点蚀诱导期延长，蚀孔数目减少。

③ 氧化性阳离子 腐蚀介质中，金属阳离子与侵蚀性卤化物阴离子共存时，氧化性金属阳离子，如 Fe^{3+}、Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 对点蚀起促进作用，这是因为，高价阳离子能被还原成低价离子，例如：

$$Cu^{2+} + 2e \longrightarrow Cu$$
$$Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$$

这些反应的氧化还原电位往往高于点蚀电位，这些氧化性金属离子和溶液中的 H_2O_2、O_2 等氧化剂一样，可起有效的去极化作用而促进点蚀。这也正是 $FeCl_3$ 广泛用于不锈钢点蚀研究的加速试剂的重要理由。

④ pH 值　各种不锈钢的点蚀电位与 pH 值的关系：在 pH 值高于 10～11.5 的碱性溶液中，点蚀电位明显变正，在其他范围的 pH 值影响甚小。

⑤ 温度　对铁及其合金而言，点蚀电位 E_b 通常随温度升高而降低。

⑥ 溶液运动　一般在停滞状态或流速慢的情况下，易发生点蚀，流速增大，点蚀倾向降低。

2）材料因素

① 合金成分　一般认为，对不锈钢在氯化物溶液中的抗点蚀性能的影响，Cr、Mo、Ni、N、Si 以及 V、Ag、Re 等是有效元素，Mn、S、Ti、Nb、Te、Se、稀土等是有害元素，B、C、Cu 的影响则视其在钢中的状态而定。

② 显微组织　金属的显微组织对其点蚀敏感性有很大的影响，例如硫化物、δ 铁素体、σ 相、α′相、沉淀硬化不锈钢中的强化沉淀相、敏化的晶界以及焊接区等都可能使钢的抗点蚀性降低。

5.2　点蚀敏感性的试验评定方法

评价金属材料特别是不锈钢的耐点蚀性能的试验方法可分为两大类，即化学浸泡法和电化学测量法。

5.2.1　化学浸泡法

（1）三氯化铁试验

1）原理　前面已经提到，点蚀往往发生在有氯离子和氧化剂共存的条件下。三氯化铁是一种较强的氧化剂，其氧化作用决定于 $Fe^{3+} + e \longrightarrow Fe^{2+}$ 反应的氧化还原电位，实测值近 1V（SHE），比不锈钢在海水及其他化学介质中的开路腐蚀电位高，加之这一溶液含有大量 Cl^-，且 pH 低、酸性强，具有强烈的引发点蚀的倾向，故普遍采用 $FeCl_3$ 溶液作为点蚀的加速试验溶液。

在三氯化铁溶液中，因点蚀引起的腐蚀量相对于全面腐蚀量来说还是比较大的。所以可通过试验后的腐蚀失重、蚀孔数目以及尺寸大小和深度等来评价金属材料的点蚀敏感性。

2）适用范围　此法适用于检验不锈钢及含铬的镍基合金在氧化性的氧化物介质中的耐点蚀性能，也可用来研究合金元素、热处理和表面状态等对上述合金耐点蚀性能的影响。当试验材料在该溶液中产生析出物或出现金属间化合物的溶解时（特别是合金元素钛），往往会加速腐蚀，因此用这一试验方法来比较材料的耐点蚀性或与实际环境中的耐点蚀性能进行比较时，应当注意到该溶液的这一特性。

3）主要技术条件　我国已制定“不锈钢三氯化铁腐蚀试验方法”的标准（GB/T 17897—1999），该标准近似于日本



工业标准（JIS G0578—1981）。表 6.1-15 给出我国标准与美国 ASTM G48—00 标准的主要技术条件的比较。

表 6.1-15 中国与美国的三氯化铁腐蚀试验方法的主要技术条件比较

技术条件	美国 ASTM G48—00	中国 GB/T 17897—1999
试验溶液	6%的 $FeCl_3$ 溶液	6%的 $FeCl_3$ 溶液（加 0.05 mol/L HCl）
温度/℃	22 和 50	35 和 50
试验时间/h	72	24
试样尺寸	50 mm × 5 mm	总表面积 10 cm^2 以上（两面）
表面光洁度	磨至 120 号砂纸以上	磨至 240 号砂纸以上
面容比/$mL.cm^{-2}$	20 以上	20 以上
试样支撑	倾斜	水平
耐点蚀性能指标	腐蚀率、蚀孔数、蚀孔深度	腐蚀失重、蚀孔深度

试验溶液量应满足与试样表面积的面容比在 20 $mL.cm^{-2}$ 以上。试验温度为（35 ± 1）℃ 或（50 ± 1）℃。比美国标准（22℃）高，主要是考虑我国在夏季温度较高时便于恒温控制。一般，在 35℃下不出现点蚀或失重很小时，可在 50℃下进行试验。

4）试验结果的检查与评定　试验后可用肉眼或低倍放大镜检查试样，记录腐蚀特征，必要时拍照，然后除去腐蚀产物，称重，精确到 0.1 mg。根据蚀孔的密度、尺寸和深度，点蚀数据的统计分布的有关细节见 GB/T 17897—1999。

（2）临界点蚀温度试验（ASTM G48—00）

临界点蚀温度试验是试样依次在不同温度的 $FeCl_3$ 溶液中进行试验，在每一固定温度下浸泡 72 h 或较短时间，每周期结束，取出试样进行观察，检查是否发生点腐蚀；将在试样表面上产生至少 0.025 mm 深的点腐蚀（忽略边缘腐蚀）的最低温度（℃）定义为临界点蚀温度（CPT）。也就是说，在低于 CPT 时，试样在此试验溶液中也不会发生点蚀。

ASTM G48—00“不锈钢及相关合金的三氯化铁点蚀和缝隙腐蚀试验方法”中的方法 C 和方法 D 分别为临界点蚀温度试验和临界缝隙腐蚀温度试验。其中，方法 C（临界点蚀温度试验）的要点如下：

1）试验溶液　6% $FeCl_3$ + 1% HCl（酸化的三氯化铁溶液）

① 溶液制备　将 68.72 g 试剂级三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶于 600 mL 的（试剂级）纯水中并加入 16 mL 试剂级浓（36.5% ~ 38.0%）盐酸

② 溶液量　在 1 000 mL 试验容器中注入 600 mL 酸化的三氯化铁溶液；若采用试管作为试验容器，则加入 150 mL 溶液。

2）试验温度

$$CPT(℃) = 2.5 \times C(Cr) + 7.6 \times C(Mo) + 31.9 \times C(N) - 41.0$$

试验从最接近于上述估算值的以每 5℃作为增量（即 0、5、10、15、20…）的温度开始；最低试验温度为 0℃，最高试验温度为 85℃；温度精度 ± 1℃。

3）试验时间　对高耐蚀镍基合金，标准试验周期（时间）为 72h。耐蚀性较低的合金，可用较短的试验周期（时间）。

4）试验检查　试验周期结束后，取出试样，水洗并用硬尼龙刷除去腐蚀产物，在丙酮或甲醇中浸泡，弄干；然后检查点蚀情况，测量点蚀深度。若局部点蚀深度 ≥ 0.025 mm，即认为存在点蚀。

5）若观察到点蚀，则降低温度 5℃，用一个新试样在新鲜溶液中重新试验；若观察不到点蚀（或点蚀深度 < 0.025 mm），则升高溶液温度 10℃，用一个新试样在新鲜溶液中重新试验。

6）每一个试验容器中只能放一个试样；在测定每一合金/条件的临界点蚀温度时，应采用 3 ~ 5 个平行试样。

临界点蚀温度试验适用于研究不同金属和合金在各种温度下对点蚀成核的敏感性。

5.2.2 电化学测试法

点蚀电位，即钝化膜开始发生局部破坏（击穿）的电位，是表征金属和合金的点蚀敏感性的最重要的特征之一。

在本书及许多文献中，一般仍采用击穿（破裂）电位 E_b 来表征点蚀电位。严格说来，用 E_b 来表征导致点蚀或全面腐蚀（如过钝化溶解）的钝化膜破裂电位更为全面、确切。通常采用动电位法测点蚀电位。

采用恒电位仪测量极化曲线 $J = f(E)$ 时，其中即可用动电位法测定金属的耐点蚀性能，具有简单、快速等特点，现已发展成标准试验方法。我国也已制定不锈钢点蚀电位测量方法的国家标准（GB/T 17899—1999）。其要点及注意事项介绍如下。表 6.1-16 还列出中国、日本和美国有关点蚀电位测量标准方法的一些主要技术参数。

表 6.1-16 中国、日本和美国不锈钢点蚀电位测量标准的主要技术指标

主要技术内容		日本 JIS G0577—1981	美国 ASTM G61—1998	中国 GB/T 17899—1999
试验溶液浓度		3.5% NaCl（希望在1 000 $\mu g \cdot g^{-1}$ Cl^- 低浓度试验）	3.5% NaCl 溶液	3.5% NaCl 溶液
温度/℃		30 ± 1（希望在 80℃较高温度下试验）	25 ± 1	30 ± 1
试样	尺寸	10 mm × 10 mm	ϕ14 mm 圆柱体	1 cm^2 或 10 mm × 10 mm
	表面状态	50℃ 20% ~ 30% HNO_3 钝化1 h。800 号砂纸打磨，最终用 600 号砂纸打磨	600 号粒度的 Si 砂纸湿磨	钝化前打磨至 W20 号砂纸，试验前用 W28 号砂纸除去钝化膜
	封样	涂覆或镶嵌型，硝酸预钝化，800 号砂纸（日本号）	用聚四氟乙烯管套密接，防止缝隙腐蚀圆片，聚四氟乙烯装配架，600 号砂纸	涂覆型和镶嵌型，硝酸预钝化，W28 砂纸



续表 6.1-16

主要技术内容		日本 JIS G0577—1981	美国 ASTM G61—1998	中国 GB/T 17899—1999
操作制度	起扫电位/V	自然腐蚀电位	自然腐蚀电位	自然腐蚀电位
	扫描速度/$mV\cdot min^{-1}$	20	10	20
	逆扫电流/$\mu A\cdot cm^{-2}$	500～1 000	5 000	500～1 000
充去气		Ar 或 N_2 除氧	适当气体除氧	以 500 $mL\cdot min^{-1}$ 速度充氮、氩 0.5 h 以上除氧
耐蚀点判断		V_{b10}或 V_{b100}	电流突然增加处电位	E'_{b10}或 E'_{b100}

1）试验装置　动电位法测量装置由电位扫描仪、恒电位仪、电流对数转换器、$X-Y$ 函数记录仪、玻璃电解槽及恒温水浴槽等组成。若无动电位装置，亦可仅恒电位仪手动测量。

试样作为工作电极；参比电极一般用饱和甘汞电极；辅助电极多用铂电极或石墨电极。

2）点蚀（击穿）电位的确定　阳极极化曲线上在析氧电位以下由于点蚀而使电流开始急剧且连续上升时的电位定义为点蚀（击穿）电位，标为 E'_b，为与恒电位法测得的 E_b 值区别，在动电位法中可标为 E'_b。若该点不明显，则可取阳极极化曲线上对应于电流密度 10 $\mu A\cdot cm^{-2}$（或 100 $\mu A\cdot cm^{-2}$）的最正的电位为击穿电位，标为 E'_{b10}（或 E'_{b100}），例见图 6.1-29，对不锈钢而言，该电流密度下所相应的腐蚀率为 0.07（或 0.7）$mm\cdot a^{-1}$，此处即以此作为活化和钝化的界限。

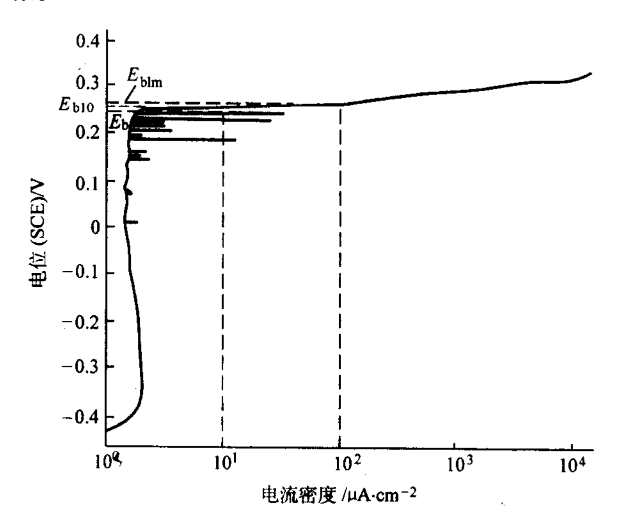


图 6.1-29　动电位法测定击穿电位示意图

测试后的试样，应除去试验面上的涂料后，在低倍（10～20 倍）显微镜下观察，若在试验面的边缘部分发现有缝隙腐蚀，则该次测定无效。

E'_b 的测定应在两次以上，即至少采用两个平行试样。

3）试验记录　记录中应包括试样的化学成分、热处理状态、溶液的温度、浓度、pH 值、除氧的气体种类；电位扫描速度；击穿电位 E'_b、E'_{b10}、E'_{b100} 等项。极化曲线的电位标度中应注明所用参比电极的种类。

4）保护电位的测定　除测定 E'_b 值外，必要时还可测定保护电位 E'_p，以便更全面地比较合金的耐点蚀性能。保护电位可用“环形极化曲线法”测定，即在测定击穿电位时，当阳极电流密度达到某一规定值（例如 1 $mA\cdot cm^{-2}$；按 ASTM 标准，则为 5 $mA\cdot cm^{-2}$）时，变换电位扫描方向，进行逆向（即电位向负方向）扫描，直至与正向扫描曲线相交（即恢复到钝化状态，曲线成为完整的环形），或电流密度降低至零或达到原自然腐蚀（开路）电位时，即可结束实验。

一般可将逆向扫描曲线与正向扫描曲线在钝化区相交点所对应的电位定义为保护电位。也有人将外加电流降低至零时所对应的电位定义为保护电位。此外，与点蚀击穿电位值情况相似，也可从相应于逆扫曲线上 10（或 100）$\mu A\cdot cm^{-2}$。电流密度对应的电位作为点蚀保护电位，标为 E'_{p10}（或 E'_{p100}），多数情况下，上述几种方法所测得的 E'_p 值基本相同。

5）影响 E'_b 和 E'_p 测量结果的某些因素

① 扫描速度　实验表明，点蚀电位随电位扫描速度的增大而升高。一般来说，电位愈正，点蚀萌生诱导期愈短。因此电位扫描速度高时，只有在相应于诱导期足够短的高电位下才能观察到电流密度的迅速增大。但扫描速度对点蚀电位的影响与金属或合金类型有关。一般来说，铁素体钢的 E'_p（E'_b）受实验条件的影响较小，而相等含 Cr 量和含 Mo 量的奥氏体不锈钢的 E_{np} 值受实验条件的影响较大。某些情况下在低扫描速度时也观察到较高的 E'_b 值，则可解释为在钝化电位区钝化膜的发展及保护性能的改善。

点蚀保护电位 E'_p（E'_{pp}）也受到扫描速度等实验条件的影响，E'_p 主要与点蚀孔发展程度有关，与金属在点孔内部的腐蚀电位相对应。

② 试样的表面状态　试样表面越粗糙，E'_b 越低，因此规定了一定的表面研磨要求。

此外，溶解氧与通气搅拌等也对点蚀电位的测定结果有一定的影响，应在相同的规范条件下进行测试，以提供可相互比较的数据。

6　缝隙腐蚀试验方法

6.1　缝隙腐蚀概述

（1）定义

由于金属表面与其他金属或非金属表面形成狭缝或间隙，在狭缝内或近旁发生的局部腐蚀，称为缝隙腐蚀。例如，金属铆接板、螺栓连接的结合部、螺纹结合部等情况下金属与金属间形成的缝隙，金属与作为法兰盘连接垫圈等的非金属材料（如塑料、橡胶、玻璃、纤维板等）接触所形成的缝隙以及腐蚀产物、砂粒、灰尘、脏物、污泥、海生物等沉积或附着物在金属表面上所形成的缝隙等等，在一定电解质溶液中都会在缝隙的局部范围内产生严重的腐蚀。在垫片（垫圈）下产生的缝隙腐蚀也称为垫片腐蚀（gasket corrosion）；在金属表面覆盖着的沉积物下引起的局部（缝隙）腐蚀也叫做沉积物腐蚀。在金属表面涂膜下所见到的丝状（纤维状）腐蚀（filiform corrosion）也是一种特殊的缝隙腐蚀。

几乎所有的金属都可能产生缝隙腐蚀，但依赖钝化膜而耐蚀的金属，例如不锈钢，最容易产生这种腐蚀。

几乎所有的腐蚀性介质（包括淡水）都能引起金属的缝



隙腐蚀，而含氯离子的溶液通常是缝隙腐蚀最敏感的介质。

（2）特征

缝隙腐蚀的一个重要特征是：由于其几何结构因素，易导致阴极反应物在缝隙内外表面上的浓度差别，故有时也称为浓差电池腐蚀。多数情况下，缝隙腐蚀发生在近中性溶液中，阴极反应物为溶解氧。

从产生缝隙腐蚀的条件考虑，缝隙的宽度应足以允许溶液进入缝隙内，但缝隙宽度又必须足够窄小以保证缝隙内的溶液处于滞留状态并使缝隙内外溶液之间的物质迁移发生困难。也就是说，一定宽度的缝隙才能引起缝隙腐蚀，这个宽度一般在0.025～0.10 mm范围内。这样的缝隙在实际中是常见的，这也是金属缝隙腐蚀成为常见的一种局部腐蚀形式的重要原因之一。纤维材料（例如垫片连接件）可通过毛细作用而把溶液吸进垫片和金属之间的缝隙内，因而特别容易引起缝隙腐蚀。

缝隙腐蚀在多数情况下是宏观电池腐蚀。腐蚀形态包括从缝隙内金属的点蚀到全面腐蚀：一般来说，耐蚀性好的材料易出现点蚀，而耐蚀性差的易出现全面腐蚀。发生缝隙腐蚀时，缝隙内部一般出现加速腐蚀，而缝隙外部则腐蚀较轻。但铜及铜合金由于Cu^{2+}浓差引起的腐蚀位置接近缝隙的暴露表面处，而不是在缝隙内部，即缝隙口为阳极，而缝隙内部可成为阴极，有时可观察到铜的沉积。

图6.1-30表示在工程实践中，由于结构因素或加工（焊接）因素造成的几种类型的缝隙。在化工厂和石油化工厂，常在这类间隙处产生缝隙腐蚀。

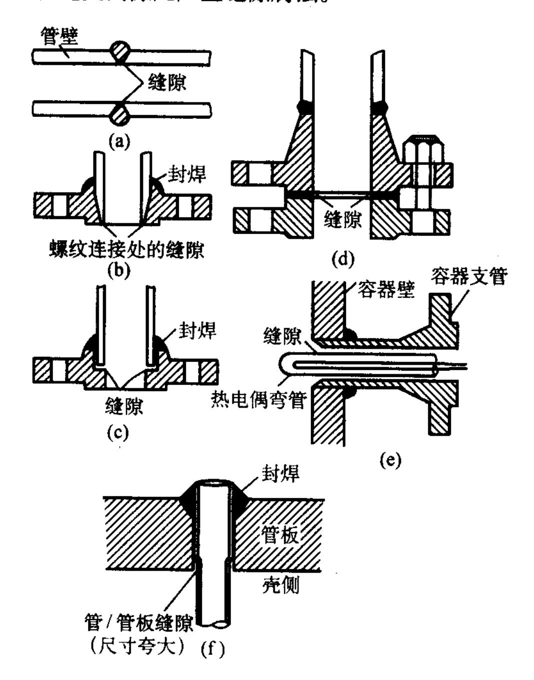


图6.1-30 工程结构中常见的几种易导致缝隙腐蚀的间隙的形成
（a）由于对接焊未焊透而形成；（b）由于采用螺纹连接的法兰而形成；（c）由于采用焊接式法兰而形成；（d）由于法兰垫圈尺寸规格选择不当而形成；（e）热电偶套管与夹套之间间隙太小而形成；（f）管壳式换热器管板背面的间隙

（3）机理

关于缝隙腐蚀的机理，对铜合金而言，一般认为金属的溶解使缝隙内金属离子发生浓缩，在内外离子浓度差所形成的浓差电池作用下，产生缝隙腐蚀。

对于不锈钢的缝隙腐蚀来说，一般认为是由于缝隙内外氧的浓度差引起的氧浓差电池的作用，见图6.1-31。开始阶段，金属M的阳极溶解反应（$M \rightarrow M^+ + e$）和阴极还原反应（例如：$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$）均匀地发生在包括缝隙内部在内的整个金属表面上，但经过一段时间后，因缝隙内氧的消耗，阴极反应受抑制，生成的OH^-减少；缝隙内阴离子数量的减少会导致失去电平衡。为了保持电中性，Cl^-便从缝隙外部向内迁入，氯离子浓度增大，生成金属盐（M^+Cl^-）；盐及金属离子水解生成氢离子，使pH值降低，这种酸化作用和高的氯离子浓度形成缝隙腐蚀加速发展的条件。

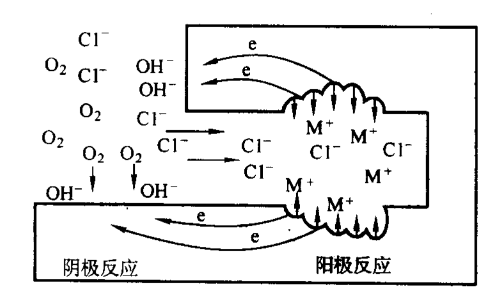


图6.1-31 不锈钢缝隙腐蚀机理（氧浓差电池）示意图

（4）主要影响因素

1）缝隙的几何因素　影响缝隙腐蚀的重要几何因素包括几何形状、缝隙宽度和深度以及缝隙内外面积比等，它们决定氧进入缝隙的程度、电解液组成的变化、电位的分布和宏观电池性能的有效性等。缝隙宽度变窄时，腐蚀率增大；缝隙过宽时（例如在0.5 $mol \cdot L^{-1}$的NaCl中，缝隙宽度在0.25 mm以上时），并不产生缝隙腐蚀。缝隙外/缝隙内面积比增大，缝隙腐蚀增加。

2）环境因素　一般说来，氯离子浓度愈高，发生缝隙腐蚀的可能性愈大。Br^-也能引起缝隙腐蚀，但其作用小于Cl^-，I^-则又次之。自钝化能力很强的钛在室温下有较好的抗缝隙腐蚀能力，但在高于95℃的含Cl^-、Br^-、I^-和SO_4^{2-}的高温浓溶液中，可发生缝隙腐蚀。在中性电解质溶液中，溶解氧浓度的增加通常导致缝隙外部阴极反应的加速而增加缝隙腐蚀量。

3）材料因素　铬、镍、钼、铜、硅、氮等元素特别是铬、镍、钼是提高不锈钢耐缝隙腐蚀的有效元素，而铑、钯等是有害元素。但钯对提高钛合金的耐缝隙腐蚀性能有益。

（5）控制措施

避免缝隙腐蚀的最直接的方法是在设计和制造工艺上尽量注意不要造成缝隙结构，例如，尽量用焊接代替铆接或螺栓连接；设计上避免容器排空时有残留溶液存在；连接部件的法兰盘垫圈采用非吸收性材料（如聚四氟乙烯等）；改进运行条件，周期性清洗，防止海生物或沉积物集积。

采用阴极保护法，也可防止缝隙腐蚀。

合理选择耐缝隙腐蚀材料：钢铁材料应含铬、钼、镍、氮特别是铬和钼等有效元素；尽量使用高铬、高钼不锈钢和镍基合金等；钛和钛合金及某些铜合金耐缝隙腐蚀性能也较好。

6.2 缝隙腐蚀敏感性的试验评定和研究方法

缝隙腐蚀的试验研究方法可分为两大类：一类是促使金属在人工缝隙中的静止溶液里自然发生缝隙腐蚀，然后对腐蚀现象进行测试评定，称为（化学）浸泡试验法；另一类是利用电化学（阳极）极化，促进金属加速发生缝隙腐蚀，然后对某些电化学参数进行评定，称为电化学试验法。

浸泡试验法包括三氯化铁试验（例如：GB/T 10127—2002“不锈钢三氯化铁缝隙腐蚀试验方法”；ASTM G48—00“不锈钢及相关合金的三氯化铁点蚀和缝隙腐蚀试验方法”，其中包括三氯化铁点蚀试验、三氯化铁缝隙腐蚀试验、临界

点蚀温度试验、临界缝隙腐蚀温度试验)、多缝隙试样试验(例如:ASTM G78—01"铁基和镍基不锈合金在海水及其它含氯化物水介质中的缝隙腐蚀试验")、活性炭加速试验等。影响金属缝隙腐蚀的产生及其腐蚀程度的因素是极为复杂的。在浸泡试验法中,人工缝隙的设计是一个关键问题,其中需加注意的主要因素有:缝隙宽度、深度、缝隙内外表面积之比、缝隙的数目、配对材料等。考虑到人工缝隙的几何形状不易重现,因此,有时还需从统计学角度设计试样和处理试验结果。

电化学试验法包括临界(再钝化)电位测试法(例如:GB/T 13671—92"不锈钢缝隙腐蚀电化学试验方法")、以击穿电位(E_b)与保护电位(E_p)的差值(E_b-E_p)为判据的方法、去钝化 pH 值比较法等。

本节只介绍三氯化铁化学浸泡法、临界缝隙腐蚀温度试验法、多缝隙试样试验以及临界(再钝化)电位测试法。

6.2.1 三氯化铁化学浸泡法

我国制定的"不锈钢三氯化铁缝隙腐蚀试验方法"(GB/T 10127—2002),适用于测定不锈钢和镍—铬基合金在三氯化铁溶液中的腐蚀速率,以检验其耐缝隙腐蚀的性能。该方法要点如下:

1)试样及其装配 图6.1-32表示人工缝隙试样装配示意图。其中试样尺寸:50 mm×25 mm×(2~3)mm;聚四氟乙烯圆柱(两块),尺寸均为:ϕ12.7 mm×12.7 mm,在每块的一个顶面上开一个1.6 mm宽、1.6 mm深的垂直槽,以固定橡胶环用;两个低硫橡胶的"O"形环,其横截面尺寸1.75 mm×1.75 mm,内径尺寸分别为20 mm和30 mm。装配时,每个环绕两圈,小环沿试样宽度方向绕,大环沿试样长度方向绕,将聚四氟乙烯塑料柱固定在试样上。

也可采用另一种装配式人工缝隙试洋,其中形成缝隙的螺钉、螺母及垫片都用聚四氟乙烯塑料制成,详见 GB/T 10127—2002。

2)试验溶液制备 100 g分析纯三氯化铁($FeCl_3\cdot 6H_2O$)溶于900 mL的0.05 mol/L的盐酸水溶液中。

3)试验条件 温度:(22±1)℃,(35±1)℃或(50±1)℃;时间:24 h或72 h。

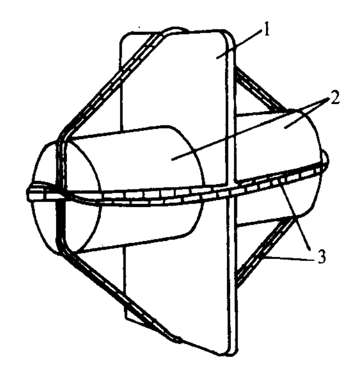


图6.1-32 三氯化铁溶液缝隙腐蚀试验用试样装配示意图
1—试样;2—聚四氟乙烯圆柱;3—低硫橡胶环

4)试验结果评定 一般可根据失重腐蚀速率($g\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$)进行评定。根据需要,还可用千分尺测量"O"形环和聚四氟乙烯塑料柱下的缝隙部位最大腐蚀深度及试样上、下两面各十个点的平均腐蚀深度或对缝隙腐蚀形貌进行目视观察、照相及其他的评定方法。

表6.1-17比较了 GB/T 10127—2002 与相应的美国标准 ASTM G48—00 的主要技术条件。

6.2.2 临界缝隙腐蚀温度试验

临界缝隙腐蚀温度试验和临界点蚀温度试验实际上是一种类似的试验方法。

临界缝隙腐蚀温度试验是将带有人工缝隙的试样依次在不同温度的 $FeCl_3$ 溶液中进行试验,在每一固定温度下浸泡72 h或较短时间,每周期结束,取出试样进行观察,检查是否发生缝隙腐蚀;将在缝隙垫圈下的试样凸露表面上产生至少0.025 mm深的缝隙腐蚀(忽略边缘腐蚀)的最低温度(℃)定义为临界缝隙腐蚀温度(CCT)。也就是说,在低于CCT时,即使是带有缝隙的试样,在此试验溶液中也不会发生缝隙腐蚀。

ASTM G48—00"不锈钢及相关合金的三氯化铁点蚀和缝隙腐蚀试验方法"中的方法C和方法D分别为临界点蚀温度试验和临界缝隙腐蚀温度试验。其中,方法D(临界缝隙腐蚀温度试验)的要点如下:

表6.1-17 GB/T 10127—2002 与 ASTM G48—00 的比较

项目		GB/T 10127—2002	ASTM G48—00
适用范围		不锈钢及含铬的镍基合金	不锈钢及有关合金
试样制备	尺寸	50 mm×25 mm×(2~3)mm	50 mm×25 mm
	表面精度	180号(即粒度120号)水砂纸打磨	粒度120号砂纸打磨
试验设备		玻璃制的烧瓶	1 000 mL广口烧杯或适当大小的试管
		缝隙结构用一定尺寸的聚四氟乙烯圆柱和两种尺寸的低硫橡胶O型圈	同GB的规定
		指定使用玻璃或塑料支架	试样支架未规定
试验溶液制备		100 g分析纯三氯化铁($FeCl_3\cdot 6H_2O$)溶于900 mL的0.05 mol/L盐酸水溶液中	100 g试剂级三氯化铁($FeCl_3\cdot 6H_2O$)溶于900 mL的(试剂级)纯水中(约为6% $FeCl_3$)
试验条件	溶液量	≥20 mL/cm²(试样表面积)	总量150 mL
	温度	(22±1)℃,(35±1)℃,(50±1)℃	(22±2)℃,(50±2)℃
	试样放置	每一容器放一片试样,每组试验至少三片平行试样;水平放置	未明确规定
试验时间		24 h或72 h	72 h



1）试样　采用多缝隙试样（见6.2.3节）。

2）试验溶液　6%$FeCl_3$ + 1%HCl（酸化的三氯化铁溶液）。

① 溶液制备　将68.72 g试剂级三氯化铁（$FeCl_3 \cdot 6H_2O$）溶于600 mL的（试剂级）纯水中并加入16 mL试剂级浓（36.5%～38.0%）盐酸。

② 溶液量：在1 000 mL试验容器中注入600 mL酸化的三氯化铁溶液；若采用试管作为试验容器，则加入150 mL溶液。

3）试验温度

① 对铁基合金，可用下式估算试验开始温度：

$$CCT(℃) = 3.2 \times C(Cr) + 7.6 \times C(Mo) + 10.5 \times C(N) - 81.0$$

对镍基合金，可用下式估算试验开始温度：

$$CCT(℃) = 1.5 \times C(Cr) + 1.9 \times C(Mo) + 4.9 \times C(Nb) + 8.6 \times C(W) - 36.2$$

② 试验从最接近于上述估算值的以每5℃作为增量（即0、5、10、15、20……）的温度开始；最低试验温度为0℃，最高试验温度为85℃；温度精度±1℃。

4）试验时间　对高耐蚀镍基合金，标准试验周期为72 h。耐蚀性较低的合金，可用较短的试验周期。

5）试验检查　试验周期结束后，取出试样，水洗并用硬尼龙刷除去腐蚀产物，在丙酮或甲醇中浸泡，弄干；然后肉眼检查缝隙腐蚀情况，测量腐蚀深度。若局部腐蚀深度≥0.025 mm，即认为存在缝隙腐蚀。

6）若观察到缝隙腐蚀，则降低温度5℃，用一个新试样在新鲜溶液中重新试验；若未观察到缝隙腐蚀，则升高温度10℃，用一个新试样在新鲜溶液中重新试验。

7）每一个试验容器中只能放一个试样；在测定每一合金/条件的临界缝隙腐蚀温度时，应采用3～5个平行试样。

采用15种含18%Cr、12～14%Ni、3.8～7.6%Mo的奥氏体不锈钢（固溶态）进行了类似的临界点蚀温度（CPT）和临界缝隙腐蚀温度（CCT）试验，其结果如图6.1-33所示。发现Mo含量在提高合金的抗缝隙腐蚀能力方面起决定性作用，其它合金元素的影响很小。得到的经验公式如下：

$$CCT(℃) = -(45 \pm 5) + 11 \times C(Mo)$$

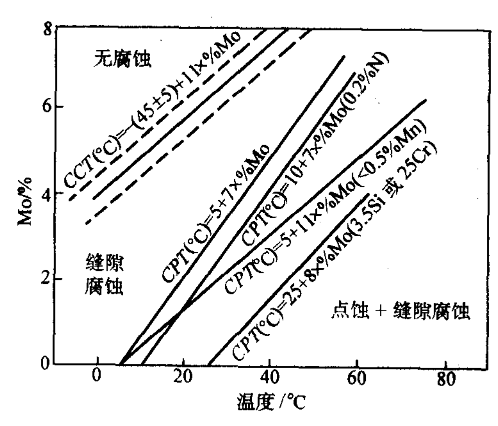


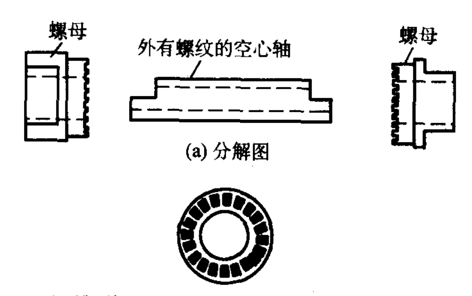
图6.1-33　含Mo的奥氏体不锈钢产生缝隙腐蚀和点蚀的临界温度（CCT和CPT）与钢中钼含量的关系
（10%$FeCl_3 \cdot 6H_2O$溶液全浸，每24 h升高2.5℃，直至出现缝隙腐蚀或点蚀）

也曾采用带有苛刻缝隙条件的试样在海水中（最高温度15℃）浸泡3年，观察到发生/不发生缝隙腐蚀的边界条件与图6.1-33的CCT试验数据一致。例如，含钼量>5.6%的合金未发生缝隙腐蚀，而含钼量<4.5%的合金发生了缝隙腐蚀。可以认为，CCT数值可用来确定不锈钢在含有与试验所用的$FeCl_3$溶液相似的Cl^-活度的介质（如海水）中不发生缝隙腐蚀的经验温度界限。

6.2.3　多缝隙试样试验

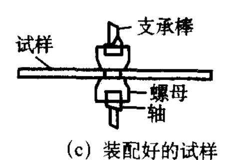
缝隙腐蚀试验结果的分散度较大，其原因之一是试验时不容易完全重现缝隙的几何条件。为此，提出了用多缝隙试样进行试验的方法［也称为“多缝隙组装（MCA）试验”］，使金属对缝隙腐蚀的相对敏感性可在统计学的基础上加以评定。在ASTM G78—01“铁基和镍基不锈合金在海水及其他含氯化物水介质中的缝隙腐蚀试验”中也已列入多缝隙试样试验。

所谓多缝隙试样是指片状试样（必要时，也可对棒状试样或管状试样进行试验）通过其中心的非金属螺栓，使其两侧各与一专用的非金属槽形螺母相接触（见图6.1-34）。槽形螺母一般开槽20条，因此，每个突出的齿状部分即与试样构成了一个缝隙，一片试样两侧总共就有40个缝隙，若平行试验取3个试样，则有120个缝隙可供试验后观测。根据试样上发生缝隙腐蚀的数目和深度，绘制在算术概率坐标上，可确定和比较不同合金发生缝隙腐蚀的概率，以及腐蚀到某给定深度的概率，以此评价合金对缝隙腐蚀的相对敏感性。



(a) 分解图

(b) 槽型螺母的平面图，深色处即为齿状部分



(c) 装配好的试样

图6.1-34　多缝隙试样示意图

下面介绍多缝隙试样试验的要点。

1）试样　试样大小尺寸不作统一规定，但同一组试验中，所有试样的名义表面积应相同；海水现场挂片试验时，片状试样的最大尺寸可为300 mm×300 mm；实验室试验时，试样尺寸受到容器的限制；在进行相互比较时，应考虑到缝隙内外面积比的影响。试样表面用粒度120号水砂纸打磨。试样的两个表面应尽量平行。

2）缝隙的构成　用来构成缝隙的槽形螺母可用聚四氟乙烯（PTFE）、缩醛树脂（聚甲醛树脂）、丙烯酸类树脂、聚乙烯或尼龙等材料制造。图6.1-35表示一种典型的槽形螺母的形状和尺寸。突出的齿面与金属试样表面接触，形成缝隙。为了保证形成的缝隙的紧密程度（缝隙宽度）的一致性，可采用扭力扳手，施加的扭矩大小一般可定为8.5 N·m。实验表明，304不锈钢与缩醛树脂齿形螺母组成的多缝隙试样，施加8.5 N·m扭矩，在25℃海水中试验，通常可在30天内产生缝隙腐蚀。

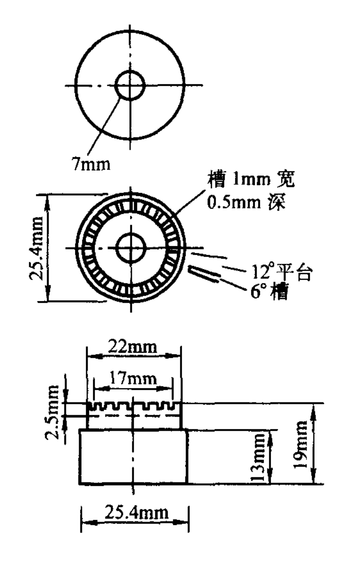


图6.1-35　多缝隙试样齿形螺母的形状和尺寸

3）试验条件　多缝隙试样可在海水实际环境中或在实验室人工制备的介质条件下进行试验。在实验室环境温度25℃情况下，试验时间至少30天，温度控制精度±2℃；在实际海水中试验应监测温度。应记录试验溶液的Cl^-浓度、溶解氧含量、pH值等，必要时，应定期对溶液进行分析。在实际环境中试验时，应注意避免海生物附着的影响，注意记录流速、浸泡深度等。

4）评定方法　将多缝隙试样拆开后，检查有无缝隙腐蚀以及发生缝隙腐蚀数目（最好能拍照），测定最大腐蚀深度（精度：001 mm）以及腐蚀前后的重量损失；在试验期间，还应定期观察缝隙腐蚀的发生情况（在齿形螺母和试样界面处腐蚀产物的堆积即是发生腐蚀的一种信号）等。在此基础上，可进行统计分析。

6.2.4　缝隙腐蚀电化学试验方法

我国已制定“不锈钢缝隙腐蚀电化学试验方法”（GB/T 13671—92）。该标准适用于评价不锈钢在氯化物环境中的抗缝隙腐蚀性能，特别适用于不同钢种或不同状态的比较；亦适用于评价人体外科植入金属材料的抗缝隙腐蚀性能。其要点简介如下。

1）试验方法原理　用规定的人工缝隙夹具将1 cm^2的不锈钢试验表面与尼龙网构成人工缝隙，在恒温的氯化钠溶液中，用恒电位法使其极化到0.800 V（饱和甘汞参比电极），诱发缝隙腐蚀。然后，立即将电位降至某一预选钝化电位，如果在该电位下，材料对缝隙腐蚀敏感，腐蚀将继续发展；反之，试样将发生再钝化。以缝隙腐蚀表面能够再钝化的最正电位为判据，评价材料的抗缝隙腐蚀性能，即再钝化电位越高（越正），抗缝隙腐蚀性越好。

2）试样及其装配　镶嵌试样及人工缝隙装配图分别见图6.1-36和图6.1-37。平行试样不少于3个。

3）试验溶液　3.5%的氯化钠溶液，(30±1)℃；外科植入金属材料试验采用9 g/L的氯化钠溶液，(37±1)℃。

4）测试步骤

① 腐蚀电位测定　试样置入溶液中1 h后，测定并记录试样的（开路）腐蚀电位，V_1。

② 诱发腐蚀　将试样电位控制在$0.800V_{sce}$，记录电流-时间曲线，腐蚀发生的标记是电流很大或电流随时间而增加。

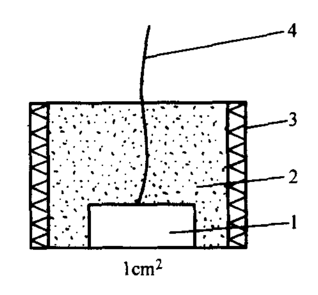


图6.1-36　镶嵌试样
1—试样，面积为1 cm^2；2—绝缘树脂；3—塑料管；4—导线

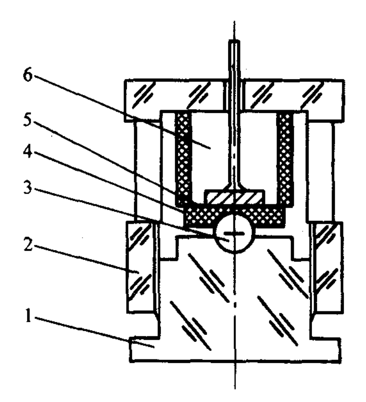


图6.1-37　人工缝隙试样装配图
1—夹具压盖；2—夹具座；3—玻璃珠；4—聚四氟乙烯垫片；5—尼龙网；6—镶嵌的试样

③ 诱发腐蚀的试样在电流密度达到500 μA后，立即将电位降至V_1（腐蚀电位，即第一预选钝化电位）。

④ 若电位虽未达到500 μA，但随时间增加，则持续20 s后将电位降至V_1。

⑤ 若在开始20 s内电流很小（4 μA以下）或随时间而减小，在15 min内仍不发生腐蚀，则终止试验，定再钝化电位$V_{rp}>0.800$ V（sce）。

⑥ 腐蚀试样再钝化：发生腐蚀的试样，电位降至第一预选钝化电位后，记录电流—时间曲线并监测15 min，确定是否钝化。钝化的标记是电流随时间减小或电流很小（不大于2 μA）；反之，若电流随时间而增加（大于2 μA）或在大范围内波动（大于4 μA），则表示没有钝化，腐蚀在继续发展。若试样发生再钝化，则重新将电位升至0.800 V（sce），诱发腐蚀。然后再将电位降至第二预选电位，V_2（比V_1稍正的0.050 V的整刻度值）。如此重复操作，直到在某一钝化预选电位下试样不再钝化，终止试验。

5）结果评定　将诱发腐蚀后能够再钝化的最正电位规定为再钝化电位V_{rp}（单位为V），以V_{rp}的数值高低评定材料抗缝隙腐蚀性能的高低。

6）我国标准与国外有关标准的比较　不锈钢等材料的缝隙腐蚀电化学试验方法迄今已制定成正式标准的除了我国以外，还有美国的ASTM G61—86（1998年再次认可）“铁基、镍基、或钴基合金的局部腐蚀敏感性的循环动电位极化试验法”和ASTM F746—87（1999年再次认可）“金属外科植入材料的点蚀或缝隙腐蚀试验法”。表6.1-18为我国标准与ASTM标准主要内容的比较。



表 6.1-18　有关缝隙腐蚀电化学试验的我国标准与 ASTM 标准的比较

项目	ASTM G61—86	ASTM F746—1987	GB/T 13671—1992
试验目的	点蚀、缝隙腐蚀	点蚀、缝隙腐蚀	缝隙腐蚀
适用材料	铁基、镍基和钴基合金	外科植入金属材料	不锈钢和外科植入金属材料
试样及试验面	圆片，单一面	圆柱体、侧面及端面	正方片或圆片，单一面
缝隙形成物及缝缝隙数	聚四氟乙烯垫圈，一个缝隙	内孔带锥度的聚四氟乙烯圆环，一个缝隙	编织尼龙网垫片，多个缝隙
试验溶液	3.56%NaCl	9 g/L NaCl	3.5%NaCl，或 9 g/L NaCl（外科植入材料试验）
试验温度	(25±1)℃	(37±1)℃	(30±1)℃或 (37±1)℃（外科植入材料试验）
评定指标	循环（往返）动电位极化测定腐蚀萌生电位和再钝化电位	0.8 V（sce）诱发腐蚀后的再钝化电位	0.8 V（sce）诱发腐蚀后的再钝化电位

7　电偶腐蚀及测试

7.1　概述

当两种不同金属（或合金）浸在导电性溶液中，而且相互接触（或用外导线联通）时，他们之间的电位差将构成一对腐蚀电偶。与不接触时相比较，耐蚀性较差的金属或合金在接触后腐蚀速度增大，而耐蚀性较好的金属或合金在接触后腐蚀速度下降。耐蚀性差的金属因与耐蚀性好的金属相接触引起其加速腐蚀的现象称为电偶腐蚀，又称接触腐蚀或双金属腐蚀。

设有两块面积相等的金属 M_1 和 M_2，将他们分别放入酸性介质中，这两块金属便各自发生氢去极化腐蚀，电极反应如下：

$$M_1\text{ 金属：}M_1 \rightarrow M_1^{n+} + ne$$
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow$$
$$M_2\text{ 金属：}M_2 \rightarrow M_2^{n+} + ne$$
$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2\uparrow$$

在相互接触前，M_1 的腐蚀速度为 J_{M1}，M_2 的腐蚀速度为 J_{M2}，而且各自的腐蚀反应都受活化极化控制，服从塔费尔关系。设 M_1 的腐蚀电位比 M_2 负，因此这两种金属偶合后，M_1 为宏观腐蚀电池的阳极，M_2 为电池的阴极。此时从外电路看，有电偶电流从 M_2 流向 M_1（而电子从 M_1 流向 M_2），两个金属电极都发生了极化。M_1 发生阳极极化，M_2 发生阴极极化。在忽略这个宏观腐蚀电池两极间溶液的 IR 下降条件下，两条极化曲线的交点所对应之电位是偶对的混合单位 E_g，对应之电流密度是偶对电偶电流密度 J_g。图 6.1-38 为金属 M_1 和 M_2 组成腐蚀电偶后的电极动力学行为示意图。由图可见，M_1 的腐蚀速率由 J_{M1} 增加到 J'_{M1}，而 M_2 的腐蚀速度由 J_{M2} 降低至 J'_{M2}。

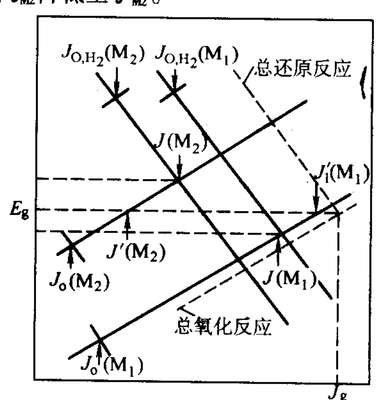


图 6.1-38　电偶腐蚀示意图

由此可知，在电偶腐蚀中造成破坏的金属是偶对中电位较负的金属或合金。金属的电极电位可以从金属电动序查到。但是，有些金属在溶液中会形成保护性氧化膜，使其电位变得很正。另外，大多数工程材料是合金，电偶中通常包括至少一种合金。合金的电极电位由其主要组成元素所决定，而这些元素也可能发生钝化。因此，要正确判断金属或合金的电偶腐蚀行为，应该知道他们在使用介质中的实际电位，表 6.1-19 是国际镍公司在北卡罗来纳州哈波尔岛未污染海水中进行的电位测量和电偶腐蚀试验结果。

表 6.1-19　一些工业金属和合金在海水中的电偶序

↑钝化金属（电位升高）	铂
	金
	石墨
	钛
	银
	哈氏合金（Hastelloy C. 62 Ni17Cr15Mo）
	18-8 含钼不锈钢（钝态）
	18-8 不锈钢（钝态）
	11%～30%Cr 不锈钢（钝态）
	因考耐尔合金（Inconel，80Ni13Cr7Fe）（钝态）
	镍（钝态）
	蒙乃尔合金（Monel，70Ni30Cu）（钝态）
	铜镍合金（60-90Cu，40-10Ni）
	青铜（Cu-Sn）
	铜
	黄铜
	哈氏合金（Hastelloy B，60Ni30Mo6FeMn）
	因考耐尔合金（Inconel）（活化态）
	镍（活化态）
活性金属（电位降低）↓	锡
	铅
	18-8 含钼不锈钢（活化态）
	18-8 不锈钢（活化态）
	13%Cr 不锈钢（活化态）
	铸铁
	碳钢或铁
	工业纯铝
	镉
	工业纯锌
	镁和镁合金

注：由于海洋环境条件变化大，很难提供具体的腐蚀电位数据，因此只能比较这些金属和合金的腐蚀倾向，表中电位从高到低。

由电偶序看出，一些金属和合金在介质中有两个电位，一个是活化态电位，另一个是钝态电位，两者的差别有时可达1 V以上。在工程设计和选材时推荐在电偶序中位置靠近的金属或合金（如表6.1-19中归类括号所示）相互接触，这样不会引起严重电偶腐蚀。

7.2　电偶腐蚀影响因素

1）腐蚀电位影响　各种材料在不同腐蚀环境中，都可测到其稳定腐蚀电位（开路电位）。根据腐蚀电位大小，即可预测不同材料偶接后的电偶效应。如果把腐蚀电位相差数百毫伏的两种金属偶接，就有发生电偶腐蚀的可能性；如果两种金属的腐蚀电位只相差数十毫伏，则电偶腐蚀不大可能发生。两种偶对材料发生电偶腐蚀时，电位低的材料腐蚀速度加剧（即牺牲阳极），而电位高的材料腐蚀速度减小（即阴极保护）。

2）环境影响　环境性质和侵蚀性将影响到发生电偶腐蚀的程度。大多数情况下，耐蚀性较低的金属是电偶对中的阳极。但是，有时在不同环境中同一电偶的电位会发生逆转，原来耐蚀性差的阳极却变成了阴极，而原来的阴极变成了阳极。以钢和锌在家用热水器中的电偶腐蚀行为为例，当热水器中水温低于82℃时锌为阳极，发生腐蚀；而当水温超过82℃时，由于锌上形成的腐蚀产物使其电位变正，这时锌不再腐蚀，而钢为阳极，发生溶解。不同地域大气组成有很大变化，由于大气所含盐类、水分的影响，使近海岸的电偶腐蚀比农村大气环境的电偶腐蚀要严重得多。

3）距离影响　由电偶效应引起的加速腐蚀通常在两种金属或合金的接触处最大。离接触处距离愈远，加速腐蚀愈小。电偶作用的距离取决于所处介质的电导率。在海水中，电偶作用的距离可传播到相当远，而在高电阻淡水中，电偶腐蚀只是在两种金属的连接处形成一条明显沟槽。

4）面积影响　阴极对阳极的面积比例在电偶腐蚀中有着重要作用，称为面积效应。大阴极与小阳极构成不利的面积比，因为对于同一电偶电流，小阳极上的电流密度要比大阴极上的电流密度大得多。与阴阳极面积相等的情况相比较，小阳极造成的腐蚀要严重100倍甚至1 000倍。

7.3　电偶腐蚀实例

电偶腐蚀是一种很普遍的局部腐蚀破坏现象，往往给工程构件和设备造成较大危害，这是需要引起注意和加以防范的；但另一方面，也可利用电偶腐蚀原理，建立一些防护方法，开创一些有用途径，这是需要加以推广和应用的。

7.3.1　电偶腐蚀破坏举例

20世纪70年代初，海军某舰艇在修理中需要小范围的局部换板，为此使用了一种强度等级相同，但电位较原来材料负30～50 mV的新钢板。一年以后，发现新钢板上有多处腐蚀穿孔。

不同金属材料相接触引起的电偶腐蚀更是层出不穷。如黄铜零件和纯铜管在热水器中接触造成的腐蚀，加速了黄铜脱锌。再如黄铜零件接到一个镀锌的钢管上，将使接触处附近的镀锌层变成阳极而加快腐蚀，钢管也逐渐被破坏。还有沿海地区硫酸厂用的二氧化硫冷凝器列管和花板是用石墨制作的，当它们与碳钢外壳连接后，外壳半年后即发生穿孔。

以上例子说明了这样的事实，即设计工程师应当特别意识到电偶腐蚀的危害性。在选定设备上每个零部件材料时，除了考虑材料的经济性外，还要努力使电偶腐蚀减小到最低程度。若电偶腐蚀不可避免，则要使电偶的阳极处在无关紧要的部位上。例如，热水器中选用铜管和铸铁或钢的花板，一旦发生电偶腐蚀，阳极是厚厚的花板，而不是薄的铜管，对热水器的使用不会产生大的影响。

7.3.2　电偶腐蚀原理应用举例

1）干电池　锌锰干电池是最普通的化学电源，广泛用于收音机、闪光灯、电动玩具、照明灯具和其他要求电流不大的供电装置。锌锰干电池的外壳是锌筒，电池的中央插一根炭棒，锌筒与碳棒之间充满了糊状氯化铵，见图6.1-39。一旦外电路连通（将图中的开关K按下），锌筒与碳棒就构成了电偶腐蚀电池，锌是阳极，碳棒是阴极，锌随着电池的放电不断消耗。

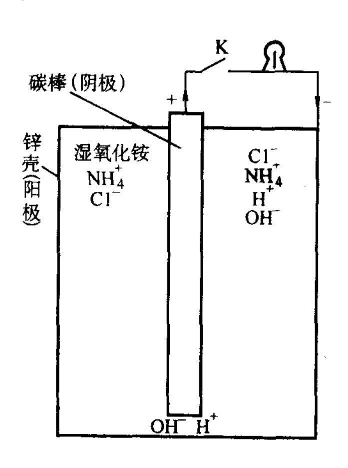


图6.1-39　锌锰干电池示意图

2）牺牲阳极保护　牺牲阳极保护原理是在被保护金属设备上联接一个更负的金属或合金，依靠它不断溶解所产生的电流起保护作用。牺牲阳极保护不需要外加电源和专人管理，不会干扰邻近金属设施，电流分散能力好，施工方便，因此广泛应用于船舶、港口设施、地下管线和化工设备的保护。

牺牲阳极保护技术包括牺牲阳极材料的确定和设计、施工两大部分。

① 牺牲阳极材料　牺牲阳极材料应具备电位足够负、输出电量大、阳极自腐蚀电流小、阳极溶解均匀、腐蚀产物松软、易脱落等特点。目前广泛采用的牺牲阳极材料有锌合金、镁合金和铝合金，它们的基本性能列于表6.1-20。

表6.1-20　牺牲阳极材料主要性能

阳极材料	密度 /g·cm^{-3}	理论发生电量 /A·h·g^{-1}	电位（SCE） /V	电流效率 /%
锌合金	7.8	0.82	-1.0～1.1	≈90
镁合金	1.74	2.21	-1.5	≈50
铝合金	2.77	2.97	-1.0～1.1	≈80

对锌合金和铝合金牺牲阳极还制订了相应的国家标准GB4948—1985和GB4950—1985，规定了阳极材料的化学成分、规格型号和主要尺寸。

② 牺牲阳极保护系统　牺牲阳极保护系统指被保护金属构件与牺牲阳极共同组成的联合体。牺牲阳极设计包括保护面积计算、保护参数确定、牺牲阳极用量计算以及牺牲阳极的安装、布置原则等内容，其中保护参数选择正确与否对保护效果有很大影响。表6.1-21列出一些国家采用的船舶牺牲阳极保护参数。



表 6.1-21　一些国家采用的船舶阳极保护参数

国名	钢板表面情况	保护电流密度 /mA·m⁻²	保护单位 /V	参比电极种类
美国	裸钢板	80～100	-0.80～-0.90	Ag/AgCl
	涂料	20～40	-0.80～-0.90	Ag/AgCl
日本	油性涂料	60～80	-0.75～-0.95	Ag/AgCl
	乙烯、环氧涂料	30～40	-0.75～-0.95	Ag/AgCl
前苏联	涂料	30～60	-0.75～-0.95	Ag/AgCl
前联邦德国	裸钢板	100～150	+0.75～+0.25	Zn
英国	涂料	40～60	-0.75～-0.95	Ag/AgCl
中国	涂料	10～30	-0.75～-0.95	Ag/AgCl

对牺牲阳极的保护效果通常采用电位测定法，如图 6.1-40 所示。将数字式万用表或手提式电位差计的正极接参比电极（$Cu/CuSO_4$ 电极或 Ag/AgCl 电极），负极接被保护体（这里是船壳）。参比电极放入海水中靠近测量点，接通电路即可测量该点的保护单位，同时监察测量值是否达到规定的电位范围。除了电位测量外，还可采用目测检查，例如船舶进坞检查法。当海船每隔两年进坞的时候，在船坞内可全面检查牺牲阳极的保护效果。在保护有效的情况下，船壳不应有腐蚀白点和黄锈，在漆膜脱落处保持金属光泽。而牺牲阳极金属脚以上部分应基本上溶解掉。

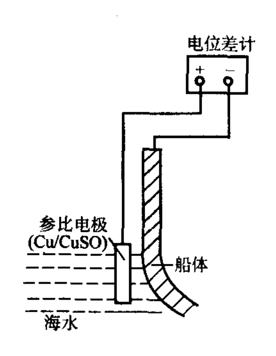


图 6.1-40　保护电位测量示意图

③ 贱金属镀层保护　贱金属镀层指镀层金属在腐蚀介质中的电位比底金属的电位更负。因此，在镀层有空隙、破损的情况下，镀层起牺牲阳极作用，底金属可得到阴极保护，见图 6.1-41。常见的贱金属镀层有锌镀层、镉镀层等。

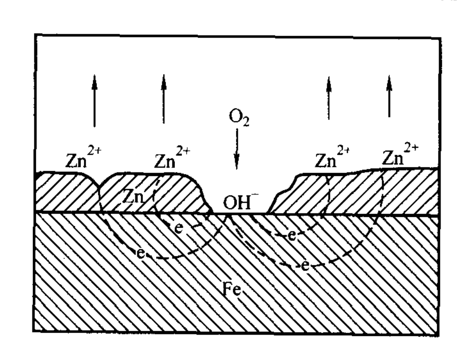


图 6.1-41　镀锌层对钢的保护

7.4　电偶腐蚀测试方法

为评价在试验室条件下或现场条件下两种不同金属在人造海水或其他电解液中电连接状态下的电偶腐蚀行为，可参照使用我国国家标准 GB/T15748—1995《船用金属材料电偶腐蚀试验方法》，也可参考采用美国标准 ASTM G71—81《电解质中电偶腐蚀与评价方法》。

电偶腐蚀试验既可在试验室进行，也可在现场测定。试验室试验成本低，能系统研究环境因素和阴-阳极表面积比以及距离的作用。然而，由于试验室与现场实验条件的差异，对在试验室中筛选出的最佳材料往往还应进一步作现场试验评定。

7.4.1　试验装置

试验室电偶腐蚀试验装置如图 6.1-42 所示，用该装置可测量偶联试样的电偶电位和电偶电流。试验期间，应保证偶联试样始终处于电连接状态，图中的开关 *B* 通常闭合，开关 *A* 断开。测量电偶电流时，先闭合开关 *A*，再断开开关 *B*；测量结束后，先闭合开关 *B*，再断开开关 *A*。

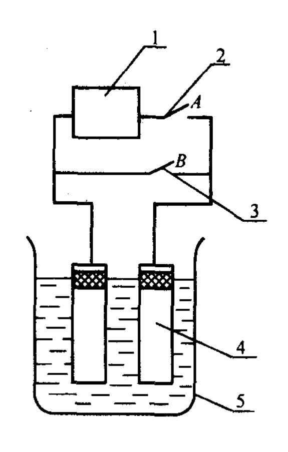


图 6.1-42　试验室电偶腐蚀试验装置
1—零阻电流表；2—开关 *A*；3—开关 *B*；4—试样；5—烧杯

现场电偶腐蚀试验装置如图 6.1-43 所示。阴、阳极之间通常用金属棒连接，连接方式可用螺纹，也可采用焊接或钎焊，显然，后种方式对重量法评定电偶腐蚀倾向性是不适合的。必须指出的是，阴、阳极之间绝缘塑料棒长度应与成品件的两种偶对金属实际长度接近；塑料棒和阴、阳极间的密封层不能导致缝隙腐蚀现象；连接电阻应低于阴、阳极偶对材料的极化电阻。一般情况下，现场试验结果可通过腐蚀形貌对电偶腐蚀倾向程度进行判断，也可通过重量法或测量电偶电流法对电偶腐蚀速度大小进行评定。

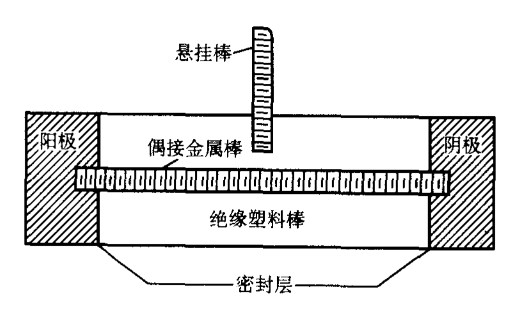


图 6.1-43　现场电偶腐蚀试验装置

7.4.2　试样制备

试样材料取自产品用材，其化学成分和性能、热处理状态应符合产品标准。试样形状为长方形，尺寸为 100 mm ×

30 mm×2 mm。试样用机械加工法制备，表面粗糙度的最大允许值为3.2 μm。平行试样偶对数至少两个，同时应有两个未偶联的对比试样。试样经除净油污并烘干，最后称取重量，精确到0.1 mg。

图6.1-44为试样及涂封尺寸。改变涂封区面积，可调节阴、阳极面积比。图中标注值为阴、阳极面积比等于1:1时所示涂封区尺寸。在试样一端20 mm区段内，可用钢字头打号作为识别标记。

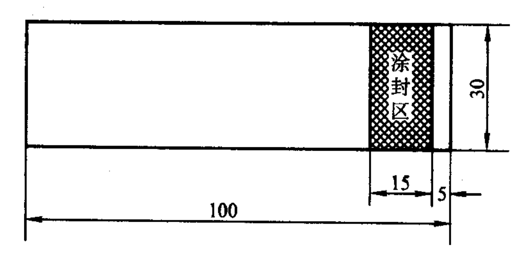


图6.1-44 试样及涂封

7.4.3 试验条件

试验室电偶腐蚀的试验溶液为人造海水（见表6.1-22）或pH7～8的3.5% NaCl溶液。溶液量与偶对试样暴露面积之比≥8:1，即≥8 ml/cm²。试验温度为35℃±2℃。试验周期一般为15天。

表6.1-22 人造海水化学组成

化合物	浓度 g/L	化合物	浓度 g/L
$NaCl$	24.53	$NaHCO_3$	0.201
$MgCl_2$	5.20	KBr	0.101
Na_2SO_4	4.09	H_3BO_3	0.027
$CaCl_2$	1.16	$SrCl_2$	0.025
KCl	0.695	NaF	0.003

7.4.4 试验步骤

1）当阴、阳极面积为1:1时，则将试样标识端20 mm段用绝缘料涂封15 mm，留出5 mm用于接线，如图6.1-44（当阴、阳极面积不等时，则用改变涂封区面积进行调整）。

2）将不同金属试样分别配成偶对，每一偶对的两个组元并排垂直放置，两者距离为30 mm。

3）将偶对试样放入烧杯中，并用导线使偶对电连接。对比试样在同样条件下，同时进行未偶联状态下的腐蚀试验。

4）将约800 mL试验溶液装入1 000 mL容量烧杯中，使液面处在涂封区，然后放置在恒温水浴内，加热至试验温度。

5）试验第一天，分别在1 h、4 h、8 h、24 h测量偶联试样的电偶电位和电偶电流，同时测量对比试样的腐蚀电位。从第二天起，每日上、下午各测量一次。试验期间，应经常添加蒸馏水，始终保持原始液面高度。

6）试验结束后取出试样，按GB 6384规定清除腐蚀产物，并除尽涂封层，最后烘干称重。

7.4.5 结果评定

电偶腐蚀的试验室试验或现场试验，评定电偶腐蚀效应的常用技术有以下几种。

1）肉眼观察腐蚀形貌。

2）绘制电偶电流—时间曲线，据此可了解电偶腐蚀速度的变化过程和某一瞬时的电偶腐蚀速度。

3）计算平均电偶腐蚀速度 K_c。

$$K_c=\frac{(W_{c0}-W_{c1})-(W_0-W_1)}{ST}$$

式中，K_c 为平均电偶腐蚀速度，g/（m²·h）；W_{c1} 为阳极组元偶联试样试验后重量，g；W_{c0} 为阳极组元偶联试样试验前重量，g；W_1 为阳极组元对比试样试验后重量，g；W_0 为阳极组元对比试样试验前重量，g；S 为阳极组元试样试验表面积，m²；T 为试验时间，h。

4）计算电偶腐蚀系数 P_c。

$$P_c=\frac{K_c}{K}\times 100$$

式中，P_c 为电偶腐蚀系数；K 为阳极组元对比试样平均腐蚀速度，g/（m²·h），可按下式求得。

$$K=\frac{W_0-W_1}{ST}$$

5）比较腐蚀电位　根据两种金属在未偶联状态下所测得的稳定腐蚀电位大小，可预测不同材料偶接后电偶效应。然而，比较腐蚀电位大小只能定性判断电偶腐蚀倾向程度，并且未考虑偶接后极化特性，因此，所得结果无定量概念且与实际情况偏离较远。

6）金相法检测厚度变化，力学法测定强度性能。这些指标与未偶对试样进行对比，以其比值作为表征电偶腐蚀的倾向程度。

编写：杨　武（上海材料研究所）
黄中艺（上海材料研究所）
阎永京（上海材料研究所）
黄春波（上海材料研究所）



第2章 金属材料在力学与腐蚀环境共同作用下的性能测试

金属材料通常在应力下和环境介质中服役，该应力包括残余应力和工作应力。应力和环境介质二者的联合作用常常导致较单一因素下更严重的破坏形式，如应力腐蚀、腐蚀疲劳、氢脆、腐蚀磨损、汽蚀和冲蚀等。其中，应力腐蚀、腐蚀疲劳和氢脆三者在工程材料的失效中占相当比例，因而对此的性能测试有重要意义。这三者之间的界线模糊，常常有着内在联系，统称为环境促进破裂、环境诱发破裂或环境敏感破裂。

1 应力腐蚀

1.1 概述

应力腐蚀是由腐蚀环境和静态或单向变化的拉应力共同作用而引起的一种局部腐蚀，通常导致裂纹的形成而造成脆性破裂，使金属结构承载性能明显下降，因而又常称为应力腐蚀破裂（stress corrosion cracking，SCC，有的论文或书刊称为应力腐蚀开裂。它是一种较为隐蔽的局部腐蚀形式，事先往往没有明显的预兆，因此，易于造成突发性的事故。

应力腐蚀是一种历史悠久而又有现代意义的现象。在历史上可追溯到某些古代青铜器具的脆性破裂，但人们对应力腐蚀的注意和认识开始于工业突飞猛进的19世纪下半叶发现的冲压黄铜弹壳发生的季节性开裂和蒸汽机车锅炉碱脆。20世纪以来陆续发现铝合金在潮湿大气中的应力腐蚀破裂、奥氏体不锈钢的应力腐蚀破裂、含硫的油气设备的开裂事故，以及伴随着宇航技术的发展出现的钛合金应力腐蚀破裂，随着原子能工业的发展出现的锆合金和镍基合金等材料的应力腐蚀破裂问题。现在，应力腐蚀已成为一个广泛涉及化工、石油、电力、国防、原子能、宇航、海洋开发等工业部门的腐蚀失效问题。构成应力腐蚀事故的合金/环境的体系组合已愈来愈多，可以认为，绝大多数的合金会发生应力腐蚀，特别是具有自钝化防锈能力或高强度的材料，如铝合金、镁合金、镍合金、高强度钢、不锈钢及钛合金等。

工业界发现的应力腐蚀破裂事件快速增多，一方面是因为新材料（特别是抗全面腐蚀的耐蚀材料如不锈钢、镍基合金和钛合金，以及高强度钢等）投入应用、环境种类增多、工作应力提高以及焊接的广泛使用，另一方面是由于人们的认识能力不断增强，许多原来未知原因的失效事件被确定为应力腐蚀。应力腐蚀也成为近几十年来在腐蚀与断裂领域中研究最多的课题之一，它可大致分成四个方面：

1）识别各种能够引起应力腐蚀的合金/介质体系，研究其规律和关键因素；

2）从金属学、电化学和断裂形态等诸方面去探讨应力腐蚀的机理；

3）研究应力腐蚀预测和控制方法，特别是定量预测、开发抗应力腐蚀的新合金以及控制造成应力腐蚀的环境因素等；

4）改进试验技术，以提高揭示现象及规律的有效性和试验本身的效率。

应力腐蚀破裂失效过程通常可分为孕育期、裂纹扩展期、失稳、断裂期三个阶段。

在断裂形态上，应力腐蚀通常表现出明显的脆性破裂，即使具有很高塑韧性的金属材料，其应力腐蚀仍具有完全脆性的宏观形态。在微观断裂形态上可为沿晶断裂（或称晶间断裂）也可为穿晶断裂或者是二者均有的混合型，它与材料的种类和成分、热处理状态、环境条件、应力状态等有关。图6.2-1和图6.2-2为沿晶型和穿晶型应力腐蚀破裂的剖面照片。有时裂纹在扩展过程中发生分叉，但主裂纹大致保持沿垂直于拉应力的方向往材料纵深扩展。

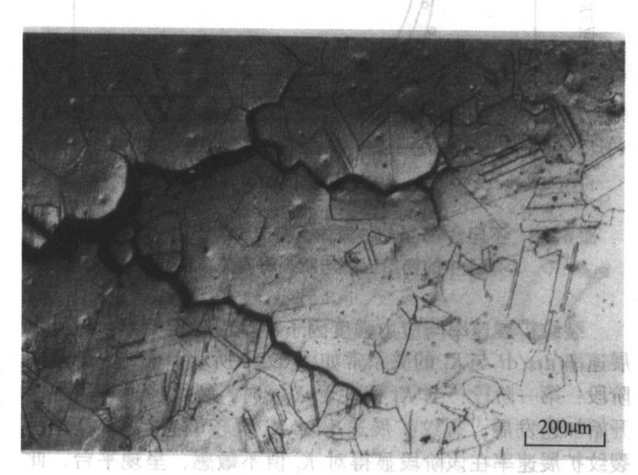


图6.2-1 某材料在高温水溶液中的沿晶型应力腐蚀破裂（剖面）

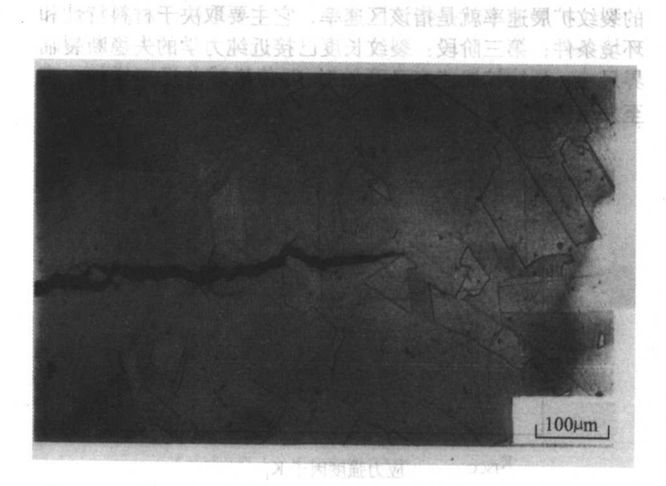


图6.2-2 某材料在高温水溶液中的穿晶型应力腐蚀破裂（剖面）

一般认为发生应力腐蚀破裂需要三个基本条件的特定组合：拉伸应力、特定的腐蚀环境和敏感材料，下面简述其特征。

（1）力学方面的特征

1）具备拉应力　通常应力腐蚀破裂都在拉应力下才发生，而在压应力下不发生。这个拉应力除构件的工作应力之外，还可能是制造过程中产生的残余应力、因温度梯度产生的热应力、因相变而产生的应力以及裂纹中腐蚀产物的堆积而产生的楔入应力。残余应力常常在应力腐蚀破裂事故中占重要地位，其来源很多，包括焊接、安装、成型、铸造等。

2）通常存在临界应力或临界应力强度因子　合金所承受的应力或应力强度因子愈小，至断裂的时间愈长，当应力或应力强度因子小于某一临界值后，常常表现出再延长测试时间也不会发生失效，此临界值称为临界应力或临界应力强



度因子，用 σ_{scc} 或 K_{ISCC} 表示，如图 6.2-3 例子所示。该门槛应力不仅是合金成分和组织结构的函数，还与包括溶液成分、电位和温度在内的环境条件相关，因此它并不是屈服强度或抗拉强度之类的纯粹的材料性能。要注意的是某些体系里裂纹在该门槛之下只是扩展非常缓慢而已。

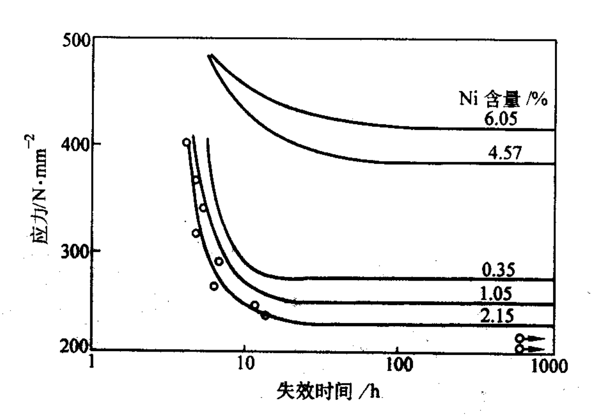


图 6.2-3 不同含 Ni 量的铁素体钢在沸腾的 4 mol/L NH_4NO_3 溶液中的初始应力与断裂时间关系曲线

裂纹扩展速率与应力强度因子常呈三阶段关系：裂纹扩展速率 da/dt 与 K_I 的关系常如图 6.2-4 所示，出现三个不同阶段：第一阶段：当 K_I 稍大于 K_{ISCC} 时，裂纹经过一段孕育开始加速发展，裂纹扩展速率对 K_I 值较敏感；第二阶段：裂纹扩展速率在该阶段显得对 K_I 值不敏感，呈现平台，此时裂纹扩展主要由电化学等非力学因素和过程控制，通常说的裂纹扩展速率就是指该区速率，它主要取决于材料特性和环境条件；第三阶段：裂纹长度已接近纯力学的失稳断裂临界尺寸，裂纹扩展速率又开始对 K_I 值敏感并迅速增加，直至发生失稳断裂。

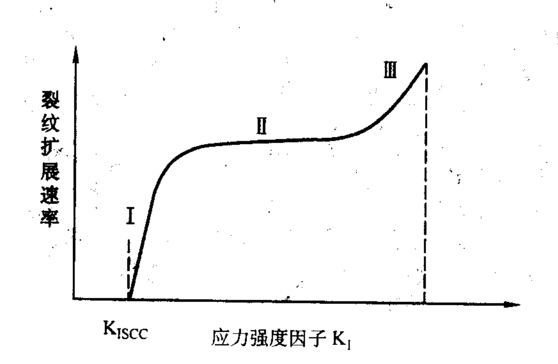


图 6.2-4 应力腐蚀裂纹扩展速率与应力强度因子 K_I 的常见关系示意图

3）应变速率的作用　自 20 世纪 60 年代以来，以 Parkins 教授为代表的许多研究者通过研究认为应变速率实际上比应力更重要，应变速率的重要性在于裂尖不断的局部屈服持续地将新鲜金属暴露于环境，从而使应力腐蚀破裂得以继续而导致失效，应变速率应该是应力腐蚀破裂扩展的控制参数，而应力水平和波动等是通过应变速率来起作用的。该理论和相应的实验技术如慢应变速率拉伸现已被广泛承认并应用于实验研究和工程实践。

（2）环境方面的特征

1）环境介质的特定性　对一种合金，常常是只有在某些特定的腐蚀介质中才会发生应力腐蚀破裂，例如锅炉钢在碱溶液中的“碱脆”，低碳钢在硝酸盐中的“硝脆”，奥氏体不锈钢在含有氯离子溶液中的“氯脆”，黄铜在带有氨气氛中的“氨脆”等。在不同环境中，一系列合金相对的破裂敏感性不一定相同。值得注意的是随时代发展，人们发现促进应力腐蚀破裂失效的环境数量显著增加，但特定溶液概念依然保留，因为对一具体金属而言并非所有腐蚀环境均促进应力腐蚀破裂。

2）环境介质中有害物质的浓度问题　人们发现在上述环境介质的特定性中，常常起关键作用的是某些离子，这些离子不一定大量存在，而且往往浓度很低，比如在核电站的长期运行中，数十 ppb（μg/kg）浓度的氯离子、硫酸根离子和铅就可使不锈钢和镍基合金发生应力腐蚀破裂，关键是这些低浓度有害离子能在蚀坑、裂纹内部、缝隙和热交换表面等局部位置浓缩，使该处的环境介质条件发生明显的变化，如在 pH 值通常为 7 的海水溶液中，蚀抗、缝隙和裂纹内部的 pH 值可低达 1～3。在核电站运行的高纯水中少许氧的存在可使有害阴离子在裂纹尖端溶液中高度浓缩。

3）金属材料的钝化　发生应力腐蚀的材料/环境介质组合的一个常见特点是该材料在该环境中发生钝化，抑制了均匀腐蚀。例如，蒸煮氯化钠及硝酸钠的低碳钢锅所发生的腐蚀类型就可作为典型例子链说明。前者虽均匀腐蚀严重，但未发生应力腐蚀破裂，后者因具有钝化能力，不发生均匀腐蚀，但却会开裂成碎块。工程上常常是具有良好钝化能力因而抗均匀腐蚀能力强的不锈钢、铝合金、钛合金和镍基合金发生应力腐蚀破裂。特点是材料大表面包括裂纹两侧处于钝化状态，而裂纹尖端处于活化状态，使两者的腐蚀速率能有数量级的差别，才发生应力腐蚀破裂。

4）电位的影响　具体的材料/环境介质组合的破裂常常只发生在一定的电位范围。对以阳极溶解为机理的许多情况，应力腐蚀破裂主要发生在高电位区，存在临界电位，有些组合的破裂则发生在钝化/活化的过渡区或钝化/过钝化区；对以氢致破裂为机理的情况，应力腐蚀破裂主要发生在低电位区，也可能会存在临界电位。

5）温度的影响　具体的材料/环境介质组合的破裂常常只发生在一定的温度范围。已知温度对化学过程有明显影响，热激活使反应速度一般随温度升高而增加，但保护膜更快形成，使腐蚀速度减小。此外，随着温度的增加，水溶液中氧溶解度降低，使腐蚀速率也较低。因此温度对应力腐蚀破裂有重要影响但也比较复杂。

（3）材料方面的特征

1）化学成分的影响　敏感材料是发生应力腐蚀破裂的先决条件之一，同一环境中不同类型的材料或不同化学成分的同类材料具有不同的应力腐蚀破裂敏感性。例如，奥氏体不锈钢中碳的含量对其应力腐蚀破裂敏感性有显著影响。

2）显微组织的影响　同一环境中同一材料的不同显微组织可能具有不同的应力腐蚀破裂敏感性。例如，奥氏体不锈钢中的敏化可显著提高其沿晶应力腐蚀破裂的敏感性，中碳结构钢淬火低温回火态的应力腐蚀破裂敏感性明显高于高温回火态。

（4）应力腐蚀破裂的防止与控制

因为应力腐蚀的发生需要拉伸应力、特定的腐蚀环境和敏感材料三个基本条件的特定组合。因此可以通过巧妙处理这三个参数之一或全部来控制应力腐蚀问题，图 6.2-5 提纲性地示出这三个途径。



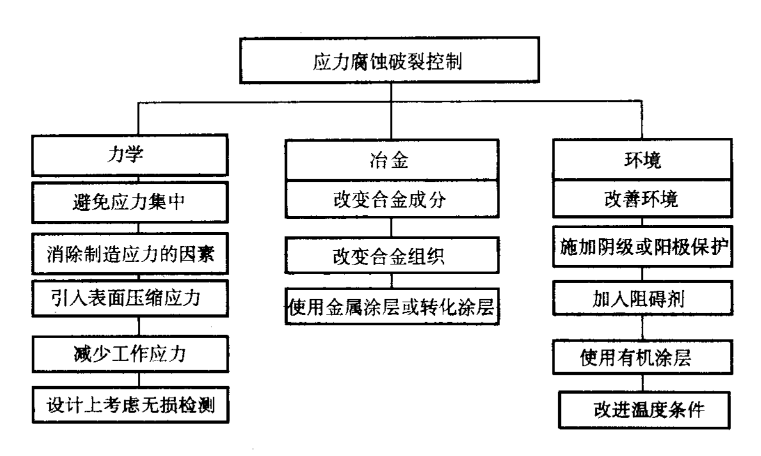


图 6.2-5 应力腐蚀破裂的防止与控制途径

1.2 应力腐蚀的测试

应力腐蚀的测试具有重要意义，其目的主要是：①比较各种材料抗应力腐蚀的能力，为选材或开发新材料和新工艺等需求服务；②测定具体材料/环境组合的应力腐蚀特性，如临界应力、临界应力强度因子和裂纹扩展速率，为工业上如何避免应力腐蚀和确定运行及大修的时间等需求服务；③针对具体失效事件，进行实验室模拟试验，以探讨失效的真正原因；④应力腐蚀机理和测试方法的研究。

由于工程实践和科学研究中发生应力腐蚀的材料/环境组合的广泛性、多样性和复杂性，可以说没有一种单一而完美的测试评价技术。因此，在选用测试技术时，要充分考虑具体材料、环境和破裂机理。在某些情况下，可能要使用不止一种类型的测试试样、或同种试样各种替代的构形、或同种试样不同的测试方法（例如缝隙或外加电位、恒载荷、慢应变速率）。至今为止，人们已发明了各种各样的方法来测试材料在环境中的应力腐蚀，并形成了大量的标准，如我国质量技术监督局的国家标准 GB、国际标准化组织（International Organization for Standardization）的 ISO 标准以及美国材料和试验协会（American Society for Testing and Materials）的 ASTM 标准，其中许多标准是针对具体某些材料、环境或测试目的的。20 世纪 90 年代以来，国际标准化组织陆续制定了一套具有广泛意义的标准，即 ISO 7539 系列标准，提出应力腐蚀测试的一般性指导原则，并按照试样类别给出其使用范围和特点、原理和相关公式、测试过程和结果评定的标准。中国、美国等也等效采用或制定了类似的具有广泛意义的标准。

应力腐蚀测试的一般性指导原则和常用测试方法介绍如下。

1.2.1 应力腐蚀测试的一般性指导原则

应力腐蚀测试涉及环境、力学加载和材料取样几个方面的诸多因素。国家标准 GB/T 15970.1—1995 和国际标准 ISO 7539—1：1987 对选择和使用各种测试方法及其注意事项给出了比较详细的一般性指导原则。一些要点简述如下。

（1）关于测试方法选择

应力腐蚀试验目的常常是比服役条件下更快地获得信息，但同时又能预示服役行为。常用的加速方法有使用较高应力、慢的连续变形、预裂纹试样、比现役环境含更高浓度化学物质的试验环境、增加温度和电化学等。要注意试验和服役行为中的破坏机理的细节不能有显著差别。

当选择通过或不通过型的试验方法时，要注意该方法不应太苛刻，否则导致原适用于特定使用条件的材料被宣告不能使用；也不应太宽容，否则可能发生破坏的材料却允许使用。

（2）关于环境因素方面

应力腐蚀测试中，环境因素十分重要。在不同环境中，一系列合金相对的破裂敏感性不一定相同。试验需尽可能地模拟使用条件。某些典型溶液尽管已广泛地用于某种类型的合金，但常常受到非议，如不锈钢采用沸腾 $MgCl_2$ 溶液和碳钢采用沸腾硝酸盐溶液就是两个明显的例子，其主要原因之一是它们通常不能再现工厂条件。

在模拟服役环境时，要注意在缝隙或发生热交换的界面处可产生物质的局部浓缩，导致破裂的局部环境与总体环境常常不同。

不同实验室中制备相同规格的溶液可能会产生较小的差别，它一般不会影响应力腐蚀的试验结果，但在某些场合环境的较小变化能促使破裂敏感性明显改变。

温度对应力腐蚀有重要影响，因此应严格控制试验温度，且应尽可能选择对应服役环境的温度。

考虑到环境介质在长时间的测试过程中可能发生变化，应尽可能采用较大的溶液体积和较小的金属暴露面积或在试验期间补充溶液。

要注意溶解的氧常常在应力腐蚀破裂过程中起重要作用，例如某些铝合金在充气溶液中的试验可在几个小时发生破断，但在脱气溶液中，试验很长时间也不产生破断。

电位对应力腐蚀行为有显著影响，有必要采取预防措施使浸在试验溶液中的试样与试验装置的其它金属部件进行绝缘。常常出现这种情况，有的实验室要研究服役状态的破坏，认为自然腐蚀电位下的试验更加现实。要注意自然腐蚀电位取决于许多因素如表面状态、环境条件细节和暴露时间等。即使在同一实验室试验环境中，机加工或抛光表面的自腐蚀电位值常常与服役条件（如工厂轧制氧化或带锈表面）的电位不同。为缩短时间因素或获得较好的重现性，可考虑采用电化学控制。

含有试样和应力腐蚀试验介质的试验槽应采用对介质惰性的材料制成，通常为玻璃、有机玻璃或聚四氟乙烯。

试验时最好是在试样与试验环境接触后，再施加应力，否则加载后应尽快将试样暴露于试验环境中。

（3）关于试样的尺寸和制备

试样大小的最终选择取决于许多因素，一方面由于材料的利用率、费用和试验设备（如有效负荷、试验容器的体积等）等原因常希望使用小试样，另一方面采用较大试样可使

整体材料更具代表性。有时采用折衷方案。

从整体材料上采样时，取向要考虑服役状态、材料形状、晶粒取向、非金属夹杂物和第二相及残余应力等有关因素。

针对失效分析的应力腐蚀测试最好以破坏的部件作为材料源，并从“无裂区”取样。

试样需打上永久的识别标记或数字，应尽可能地远离试验区域，比如在弯梁试样的两端。

在表面状态方面，应力腐蚀裂纹的萌生包含某些初始的表面反应，故试样的表面状态对试验结果起着明显的影响，不同制备技术可导致表面层产生不同的组织结构以及残余应力。表面状态改变的影响常常随试样截面的增大而减小。

(4) 关于力学加载方面

决定试样力学状态的是试样类型和加载方式。试样可分为光滑试样、带缺口试样和预裂纹试样三种类型。

1) 光滑试样　如圆棒试样、板状试样、U型试样、C型环试样、音叉型试样等，这类试样没有人为加工缺口，对试样表面粗糙度有一定要求或希望保持原始产品的表面状态。

2) 带缺口试样　在上述各种试样上人为地开一几何缺口，造成应力集中以达到目的。这类几何缺口在加工时要求几何形状严格统一，使其受力条件一致。

3) 预裂纹试样　应用人工机械缺口加上预制疲劳裂纹，特点是可大大缩短应力腐蚀试验时间并模拟某些构件带裂纹服役的实际状况。图6.2-6给出应力腐蚀试验中各种预裂纹试样的几何形状，相关应力强度因子计算见GB/T 15970.6—1998或ISO 7539—6：1989。

无论采用光滑的、缺口的或预裂纹的试样，其加载方法可大致分成恒载荷、恒应变和使用慢应变速率三种类型，其特点将在下面叙述。

1.2.2　恒载荷的应力腐蚀测试方法

该方法是应力腐蚀测试中用得最悠久的方法之一，采用砝码、力矩、弹簧等给试样加上一定的载荷进行测试。试样可以是光滑试样、带缺口试样和预裂纹试样。一般是使用多个试样，将其加载到不同外加应力或应力强度因子水平并处于相关环境中直到试样断裂失效。用于评价应力腐蚀性能的试验结果主要是：①一系列关于外加应力水平或应力强度因子与失效时间的数据和一条可确定临界应力或临界应力强度因子的曲线；②裂纹扩展速率；③对光滑试样而言，还有裂纹密度，即单位长度上的裂纹数。GB/T 15970.4—2000和ISO 7539—4：1989等标准给出了相关的试验方法细节。图6.2-7示出一常用的拉伸试样和环境室。图6.2-8示出一常用于预裂纹试样的恒载荷悬臂梁试验装置。恒载荷通常采用静重力，最简单的方法是将一重量吊挂在试样上，采用较高载荷时，可以采用杠杆来放大外加载荷。

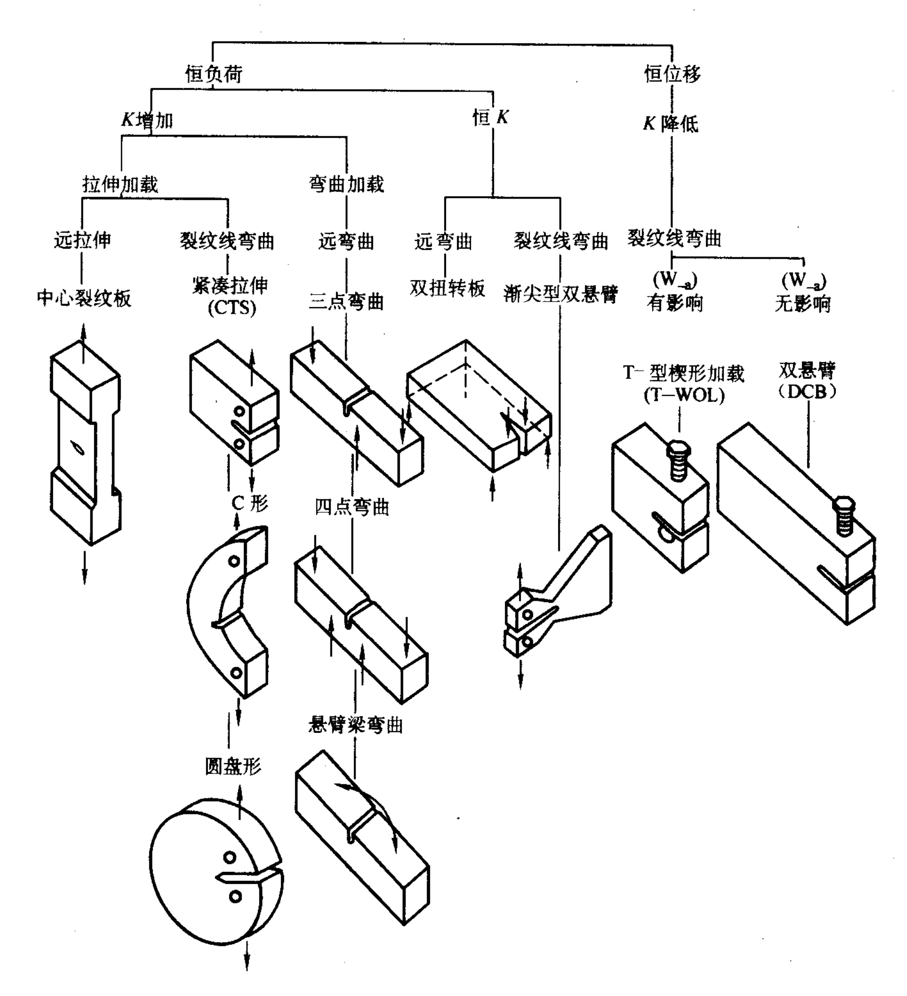


图6.2-6　应力腐蚀试验中各种预裂纹试样的几何形状



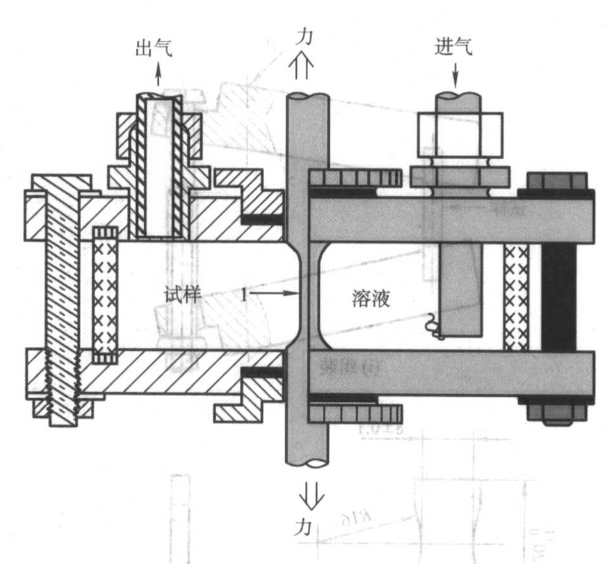


图 6.2-7 常用于恒载荷应力腐蚀测试的光滑拉伸试样和环境室

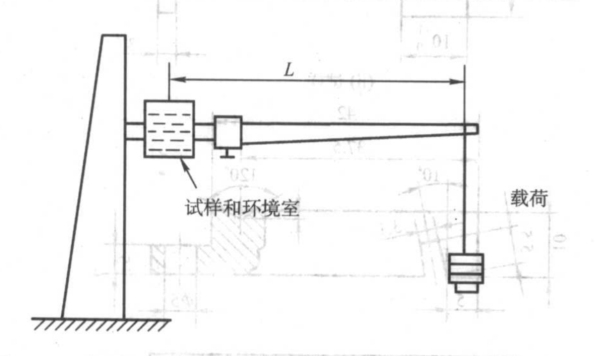


图 6.2-8 常用于预裂纹试样恒载荷应力腐蚀测试的悬臂梁试验装置

要注意该外加应力或应力强度因子水平是初始的，一旦萌生裂纹，横截面积减少，外加应力实际上是随裂纹长度的增长而增大。通常试验用初始应力或应力强度因子来标征，常见计算公式如下：

1）光滑单轴拉伸试样 应力（S）：$S=P/A$，其中 P 为试样上的载荷，而 A 为试样的横截面积。

2）带缺口试样 缺口根部最大轴向应力为名义应力和应力集中因子的乘积。

3）预裂纹试样 相关应力强度因子计算见 GB/T 15970.6—1998 或 ISO 7539—6：1989。

该方法的局限性是需要较复杂的加载机构，而且在敏感材料上做这种检测时，试样常常是在破裂萌生后很快就失效，获得的裂纹扩展信息较少。

1.2.3 恒应变的应力腐蚀测试方法

该方法通过采用各种简易定位装置使试样发生一定的变形来加载，可在有限区域内一次测试较多试样，特别适用于大量试验及大气应力腐蚀试验。对纯弹性变形，可用简单的公式根据变形计算应力，对于涉及高精度的测试，可以在加载前给每个试样都装上应变片，在将试样暴露于环境前去掉应变片。一般是根据所用试样的应力/变形关系，将若干试样加载到不同应力水平，通过监测失效时间（或出现裂纹时间）随外加应力的函数关系、或在给定测试时间和外加应力水平的失效/未失效性能、或裂纹萌生的密度和扩展速率来评定应力腐蚀性能。

该方法要注意的是如果变形加载时超过弹性极限，应力应变关系呈现非线性，计算会比较困难。当裂纹在试样中萌生和扩展时，载荷将降低，裂纹可能会在试样断裂前停止，因此恒应变试样试验常常不如恒载荷试样试验那样苛刻。当外加应力相对于材料的屈服强度处于高水平时，蠕变会导致外加载荷随时间的延长而下降。

常用的恒变形测试试样有弯曲梁试样、C 形环试样、U 形弯曲试样和预裂纹试样。

（1）弯曲梁试样

该类试样可用于多种形式的产品，特别适合于板状材料测试，共有六种方法，如图 6.2-9 所示，可分为两点加载、三点加载和四点加载三种基本类型，双梁试样、全支撑试样和杠杆加载试样可看作四点加载的特殊情况。试验细节见 GB/T 15970.2—2000 或 ISO 7539—2：1989。各种试样的应力分布和计算公式简述如下。

两点加载试样的最大张应力位于凸形表面的中部，并在试样的两端降至零。凸形表面的中点的近似弹性应力可通过下式计算：

$$L=(ktE/\sigma)\ \arcsin(H\sigma/ktE)$$

式中，L 为试样长度，m；σ 为最大应力，Pa；E 为弹性模量，Pa；H 为支撑间的距离，m；t 为试样厚度，m；k 为 1.280，经验常数。

三点加载的最大张应力位于凸形表面的中部，并线性下降到外支点处为零。凸形表面的中点的弹性应力可通过下式计算：

$$\sigma=6Ety/H^2$$

式中，σ 为最大应力，Pa；E 为弹性模量，Pa；t 为试样厚度，m；y 为最大挠度，m；H 为外支点间的距离，m。三点加载试样的缺点是在靠近最大张应力的中部支点处有可能发生缝隙腐蚀，而且中部支点处的压力也会在张应力最大的区域引入未知的双轴应力。

四点加载可在内支点间的试样凸形表面部分产生均匀的纵向张应力，从内支点到外支点止，位于的中部，应力线性下降到零。四点加载可使材料有较大的均匀受力区域，一般优于两点或三点加载试样。试样两支点间的凸形表面部分的弹性应力可通过下式计算：

$$\sigma=12Ety/(3H^2-4A^2)$$

式中，σ 为最大应力，Pa；E 为弹性模量，Pa；t 为试样厚度，m；y 为外支点间的最大挠度，m；H 为外支点间的距离，m；A 为内外支点间的距离，m。通常选择尺寸使 $A=H/4$。

（2）C 形环试样

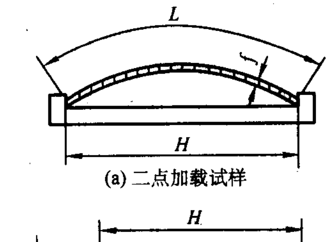
该类试样可用于多种形式的产品包括焊接件，特别适合于管、棒和板状材料，取样方法如图 6.2-10 所示。一般采用螺栓进行恒应变加载，沿环直径中央方向扭紧螺栓可在环的外表面产生拉应力（图 6.2-11a），也可反方向加载在环的内表面产生拉应力图（图 6.2-11b），还可利用弹簧进行恒载荷加载（图 6.2-11c）。其试验细节见 GB/T 15970.5—1998 或 ISO 7539—5：1989。

C 形环试样受到的主要应力是周向应力，该应力是沿厚度方向呈梯度变化的不均匀应力，即从某一表面的最大拉应力变化到相反表面上的最大压应力。应力也环绕 C 形环周向变化，从每个螺孔处的零值变到加载螺栓对面圆弧中央的最大值。可通过下面公式计算该应力值（仅代表圆弧中央处横跨环体宽度的一条线的应力）或需要给出期望应力的 C 形环最终外径：

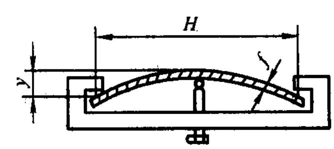
$$D_f=D\pm\Delta D$$

$$\Delta D=\sigma\pi d^2/4EtZ$$

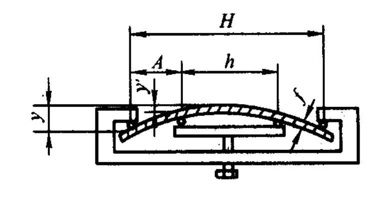
式中，D 为 C 形环加载前的外径，mm；D_f 为 C 形环加载后的外径（外径的测量方向与通过最大应力点的中心线垂直），mm；σ 为需加的应力（在比例极限范围之内），MPa；ΔD 为产生所需应力的外径变化量，mm；d 为平均直径（$D-t$），



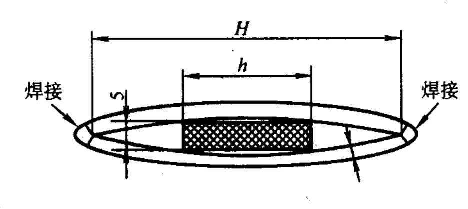
(a) 二点加载试样



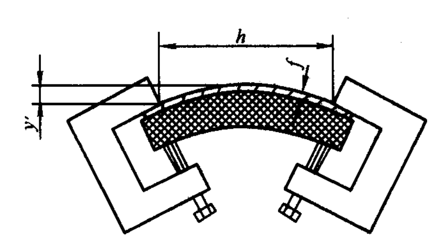
(b) 三点加载试样



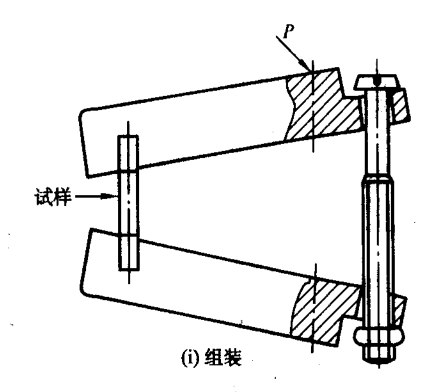
(c) 四点加载试样



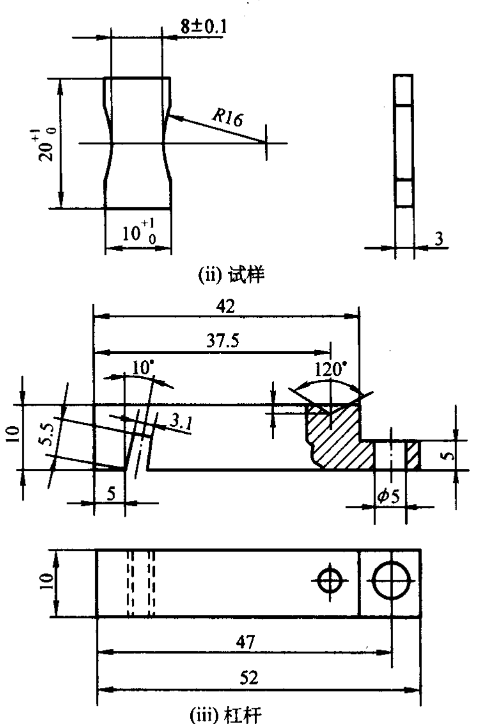
(d) 双梁试样



(e) 全支撑试样



(i) 组装



(ii) 试样

(iii) 杠杆

(f) 杠杆加载试样

图 6.2-9 用于恒应变应力腐蚀测试的六种弯曲梁试样

mm；t 为试样厚度，mm；E 为弹性模量，MPa；Z 为弯梁的校正系数（具体见 GB/T 15970.5—1998）。

实际上 C 形环试样应力也沿着环的宽度变化，其变化程度决定于环的宽度与厚度及直径与厚度的比值。一般，在图 6.2-11a 和图 6.2-11b 的加载方式下，外表面的拉应力是边缘比中央大，而在图 6.2-11c 的加载方式下，内表面的拉应力是边缘比中央小。C 形环试样应力体系的另一个特征是存在双轴应力，即除周向应力外还有横向应力。横向应力从宽度中心的最大值逐渐变到边缘处的零值，而且与周向应力同符号。横向应力一般随着宽度与厚度比值的减少或直径与厚度比值的增加而减少。

最精确的加载方法是在受拉应力的表面贴上周向和横向电阻应变片，在弹性范围内根据对应的应力测试值加载。

各种恒应变试样在进行应力腐蚀测试时常常是试样和加载器具（如螺栓等）都暴露在试验环境中，要注意避免不同材料间的电偶腐蚀效应，可以用如图 6.2-12 所示的绝缘套或涂层加以防护。另外还应注意避免缝隙腐蚀，因为缝隙处的腐蚀产物可能会导致应力发生变化。图 6.2-12 所示的涂层可用于防止缝隙腐蚀。应注意绝缘套或涂层应该既不污染试验介质也不被介质所破坏。

（3）U 形弯曲试样

典型的 U 形弯曲试样如图 6.2-13 所示，通过 U 形弯曲保证部分试样表面的初始拉应力达到屈服点并产生不同的冷加工变形量。可采用两个试样叠加形成试样间的缝隙，以模拟服役时的缝隙条件。U 形弯曲试样的主要优点是简单并适用于工厂使用，并能模拟 U 形弯管的服役状况，缺点是应力不能准确定量。相关试验细节见 GB/T 15970.3—1995 和 ISO 7539—3：1989。

（4）恒位移加载的预裂纹试样

典型的恒位移加载的预裂纹试样是 T 型楔形张开加载试样和双悬臂试样，如图 6.2-6 和图 6.2-14 所示。试验细节见 GB/T 15970.6—1998 和 ISO 7539—6：1989。其中 T 型楔形张开加载试样的应力强度因子计算公式如下：

$$K_1 = \frac{P}{\sqrt{BB_N W}} F\left(\frac{a}{W}\right)$$

$$F\left(\frac{a}{W}\right) = 30.96\left(\frac{a}{W}\right)^{1/2} - 195.8\left(\frac{a}{W}\right)^{3/2} + 730.6\left(\frac{a}{W}\right)^{5/2} - 1\,186.3\left(\frac{a}{W}\right)^{7/2} + 754.6\left(\frac{a}{W}\right)^{9/2}$$

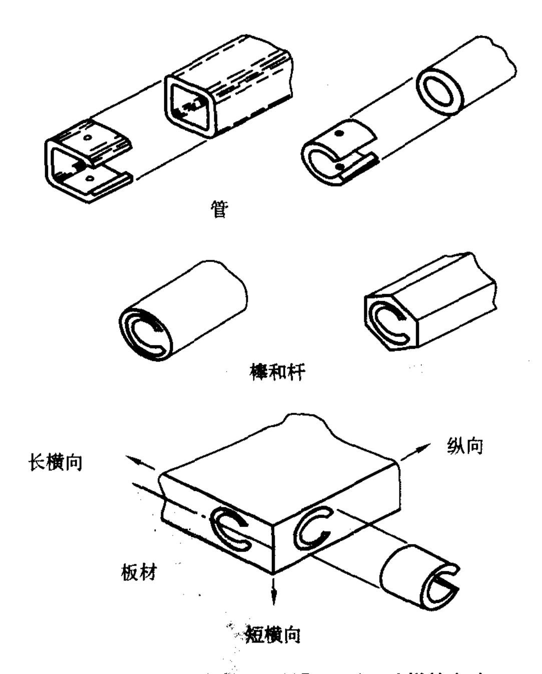


图 6.2-10　各种产品上制取 C 形环试样的方法

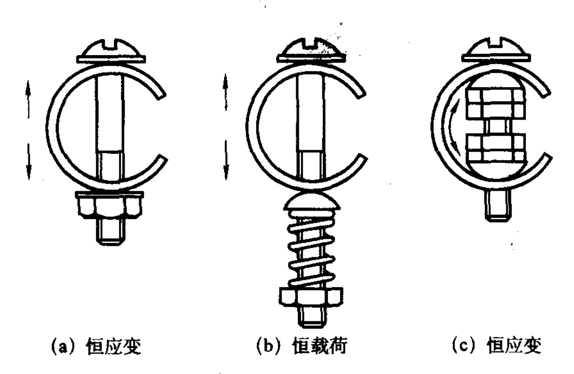


图 6.2-11　C 形环试样的加载方法

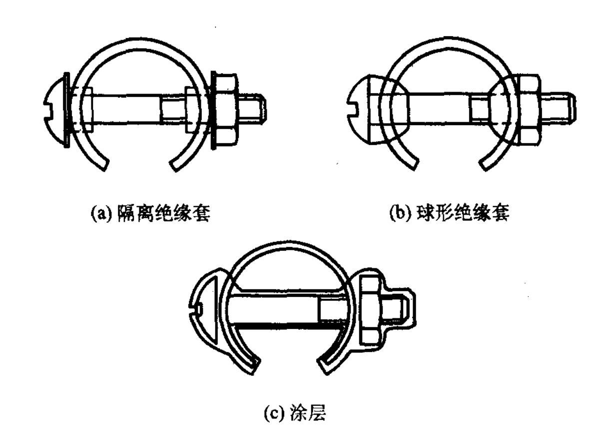


图 6.2-12　避免电偶腐蚀和缝隙腐蚀的方法

式中，P 为载荷，kgf；B 为试样厚度，mm；B_N 为开侧槽后的有效厚度；W 为试样宽度，mm；a 为裂纹长度，mm。

双悬臂试样的应力强度因子计算公式如下：

$$K_1=\frac{E\delta h[3h(a+0.6h)^2+h^3]^{1/2}}{4[(a+0.6h)^3+h^2a]}\sqrt{\frac{B}{B_N}}$$

式中，σ 为加载后加载轴线处的总位移，mm；h 为试样半高度，mm。

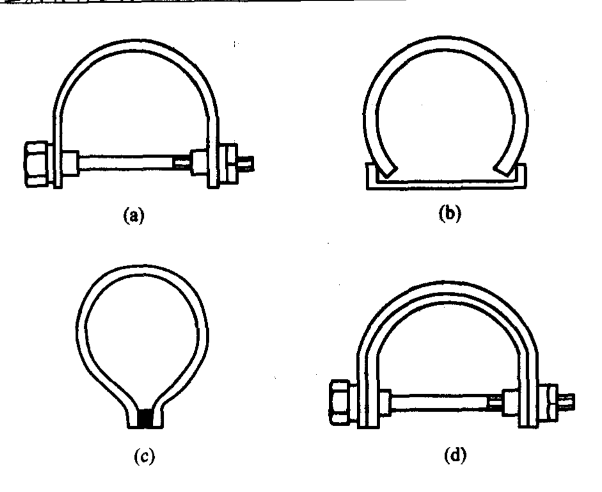


图 6.2-13　用于恒应变应力腐蚀测试的各种 U 形弯曲试样

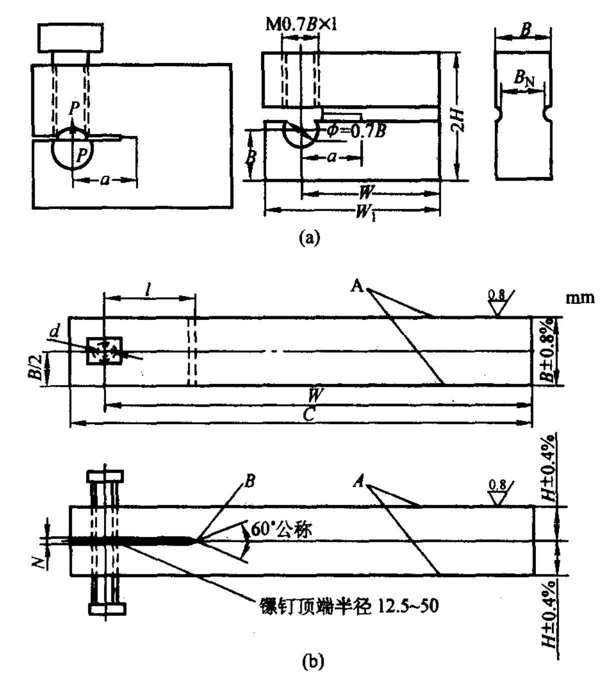


图 6.2-14　用于恒应变应力腐蚀测试的（a）T 型楔形张开加载试样；（b）双悬臂试样

1.2.4　使用慢应变速率的应力腐蚀测试方法

慢应变速率试验（slow strain rate testing，SSRT）又称为恒定延伸速率测试，是一种动态载荷试验，它是以很慢的并且是适当的应变速率使暴露在试验介质环境中的试样承受逐渐增加的应变，在试验过程中萌生裂纹并扩展，然后用下列结果来评价材料在该环境中的应力腐蚀破裂敏感性：①暴露在试验介质环境中和暴露在惰性环境中同样应变速率相同试样的结果参数比值，该比值偏离 1 越远，则破裂敏感性越高，参数可以是断裂时间、断面收缩率、断后伸长率、达到的最大载荷、应力-延伸曲线所包围的面积等指标中的一个或多个；②断面上的断裂模式和应力腐蚀破裂所占百分数；③应力腐蚀裂纹的数量和长度，以及应力腐蚀破裂平均速率（最长裂纹长度除以试验时间）。

慢应变速率试验一般使用光滑拉伸试样，也可使用缺口试样或预裂纹试样。试验细节可见标准 GB/T 15970.7—2000 和 ISO 7539—7：1989。选定应变速率是试验的关键，如果应



变速率太快，那么会在能促进应力腐蚀破裂需要的反应发生之前由于空洞聚集而产生韧性断裂，一般来说，应力腐蚀破裂速率越低，促进破裂所需的初始应变速率就越低。反之如果应变速率太慢，一般腐蚀起主要作用，应力腐蚀也可能不会发生。常用的应变速率位于 $10^{-5} \sim 10^{-7}s^{-1}$ 范围。下面列出测试一些材料-环境体系时常采用的应变速率：

1）铝合金在氯化物溶液中：$10^{-6}s^{-1}$；

2）铜合金在氨的溶液中：$10^{-6}s^{-1}$；

3）铁素体在碳酸盐、氢氧化物或硝酸溶液中：$10^{-6}s^{-1}$；

4）镁合金在铬酸盐和氯化物溶液中：$10^{-5}s^{-1}$；

5）镍基合金在高温水中：$10^{-7}s^{-1}$；

6）不锈钢在氯化物溶液中：$10^{-6}s^{-1}$；

7）不锈钢在纯水中：$10^{-6}s^{-1}$；

8）钛合金在氯化物溶液中：$10^{-5}s^{-1}$。

要注意对于未知体系，在初始选用的应变速率范围内试验不发生破裂时，还不能断言该体系对应力腐蚀免疫，只有在比这个范围更高或更低速率下做过试验，并也不发生应力腐蚀破裂时，才可断定该体系对应力腐蚀不敏感。上面强调初始应变速率是因为当韧性金属光滑拉伸试样在拉伸到开始颈缩时，颈缩区的实际应变速率会显著增加，而非颈缩区的实际应变速率会显著下降，产生不均匀的应变速率分布。

慢应变速率试验的优点是在短时间内（通常2~3天内）给出结果，即使在最慢的速率，测试也通常不会超过一星期，因为动态应变缩短了敏感材料中破裂启动的孕育期并维持该破裂过程。因此它常常用于快速筛选，在相对于常规恒载荷或恒应力试样要短得多的时间里，评价诸如合金成分、热处理和加工参数和/或环境参数的影响。但有时人们会担心试验产生的大量塑性应变为测试结果的解释增添了困难，因为大多数材料在实际服役时不大会达到如此的应变程度，相对于恒载荷或恒应变测试，某些材料在慢应变速率试验中由于该塑性应变可能表现出显著夸大了的破裂敏感性。也因此将它作为一种苛刻的筛选性试验方法，如果慢应变速率试验中没有出现应力腐蚀破裂，则一般可认为在工程服役条件下也不会发生应力腐蚀破裂。

为了克服常规慢应变速率试验中关于大量塑性应变的问题，近来发展的一种新颖的替代性测试方法是采用周期性慢应变速率测试程序，如图6.2-15和图6.2-16。此时，应变速率仍在前面引用的技术范围，试样缓慢加载到某个载荷限制值，然后再缓慢卸载，再缓慢加载，如此周期性循环。周期性载荷的频率随载荷限制值和应变速率的变化而变化，试样的累积塑性应变量要比常规慢应变速率试验的低，见图6.2-16，同时保持了试样的动态应变，其通过影响防护性表面膜的破坏而为裂纹萌生及扩展提供力学的加速作用。评价中所采用的典型周期数一般在100到200数量级，一次测试可需要几天到若干星期。

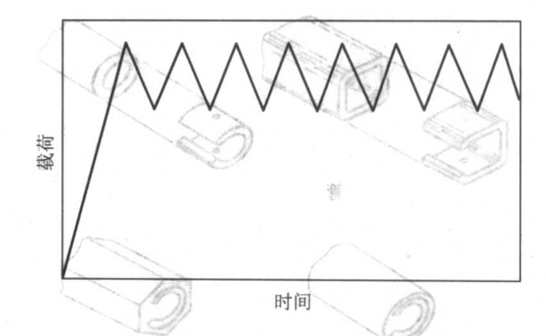


图6.2-15　周期性慢应变速率测试示意图（载荷-时间曲线）

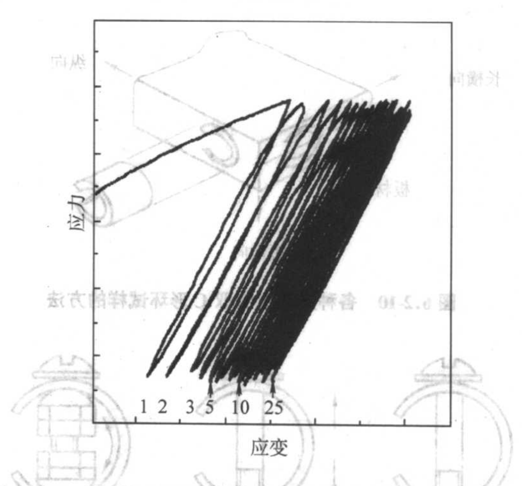


图6.2-16　典型的周期性慢应变速率测试中的应力/应变曲线

2　腐蚀疲劳

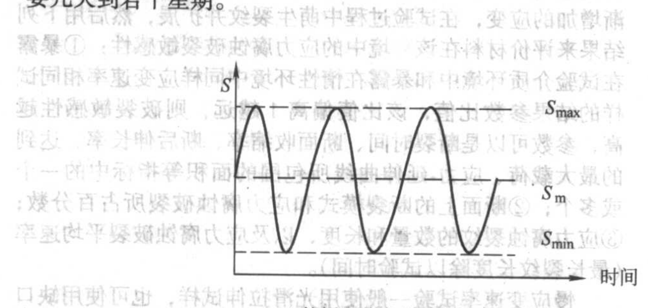
2.1　概述

由于交变应力/应变和腐蚀联合作用产生的材料破坏过程，称为腐蚀疲劳，通常导致破裂。该交变应力指应力值大小和或方向随时间而变化，可以大致分为两类：①应力幅值不随时间而改变的等幅交变应力，如图6.2-17a）所示；②变幅交变应力或随机交变应力，如图6.2-17b）所示。等幅疲劳应力特性一般用频率和下列参数来标征。

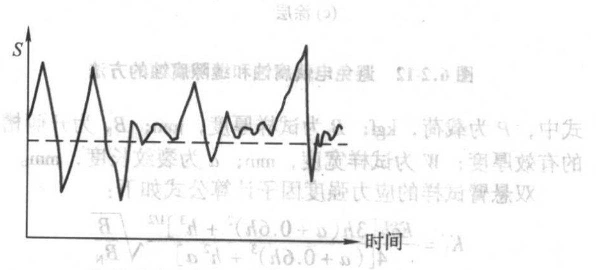
1）疲劳载荷的平均应力 S_m：单个循环周期内的最大应力值 S_{max} 和最小应力值 S_{min} 的代数平均值；

2）疲劳载荷的应力振幅 S_a：单个循环周期内的应力极差的一半，即 $S_a=(S_{max}-S_{min})/2$；

3）疲劳载荷的应力比 R：单个循环周期内的最小应力与最大应力值的代数比，即 $R=S_{min}/S_{max}$。当 $R=-1$ 时，称为对称循环，如旋转轴的受力状态；$R=0$ 时，称为脉动循环，如齿轮根部的受力状态；$R<0$ 而且 $R\neq-1$ 时，称为非对称循环。



(a) 等幅疲劳应力示意图



(b) 随机疲带应力示意图

图6.2-17　各种疲劳应力示意图



产生腐蚀疲劳的环境范围很宽，可从各种腐蚀性液体到各种气体甚至包括空气，严格意义上的纯力学疲劳应该是真空中的疲劳，因为有例子表明在某些情况下空气也会降低材料的疲劳抗力，图 6.2-18 给出 70-30 黄铜在真空中及不同空气环境中的疲劳寿命曲线。有人可能认为腐蚀疲劳是交变应力和腐蚀环境同时起作用的金属材料断裂。但实际工程构件发生腐蚀疲劳并不一定是两者同时作用，比如预先发生腐蚀，然后产生疲劳，或二者交替进行，飞机是一个典型例子，停放在机场上发生腐蚀，在空中飞行时发生疲劳。实验室结果表明，预先经过腐蚀的试件，在空气中进行疲劳试验，疲劳寿命会明显降低。

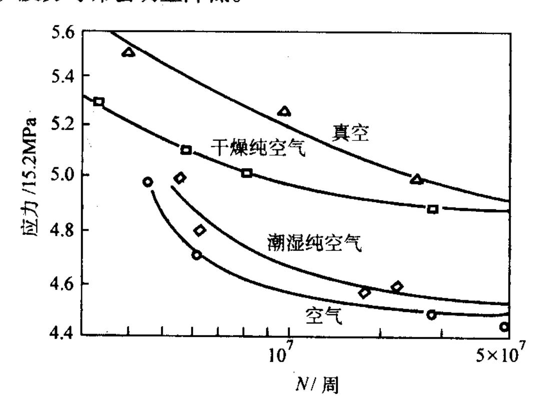


图 6.2-18　70-30 黄铜在真空中及不同空气环境中的疲劳寿命曲线

腐蚀疲劳现象最早在 20 世纪初提出并引起重视，人们逐渐发现工程中有大量的失效属于腐蚀疲劳。随着海洋、航空、石油化工和原子能等科学与工程技术的开展和进步，腐蚀疲劳方面的研究和应用得到了很大发展。但是，由于腐蚀疲劳问题的复杂性，其研究结果还远不能满足实际工程的需要。

腐蚀疲劳按腐蚀介质可分为气相腐蚀疲劳和液相腐蚀疲劳两类，从腐蚀介质作用的机理上可分为化学腐蚀疲劳和电化学腐蚀疲劳两类，气相腐蚀疲劳常常属于化学腐蚀疲劳，而液相腐蚀疲劳通常在电解质溶液环境中，发生电化学腐蚀疲劳，要注意的是潮湿气体可导致材料表面出现水膜特别是在裂纹内部呈现液态环境，从而在本质上出现液相腐蚀疲劳。从腐蚀疲劳试验控制的参数上又可分为应变腐蚀疲劳和应力腐蚀疲劳，前者是控制应变量，得到应变量与腐蚀疲劳寿命的关系，后者是控制试验应力，得到应力与腐蚀疲劳寿命的关系。

2.1.1　腐蚀疲劳的特征

在腐蚀疲劳的一般规律方面，它是一个很复杂的材料或构件失效现象，材料、环境、应力三方面的影响因素众多，其中任何一个因素的变化都可能影响到腐蚀疲劳性能。它除具有常规疲劳的特点外，由于有腐蚀性环境，又表现出如下的特征。

（1）力学特征

与惰性环境中相比，材料在腐蚀性环境中的抗疲劳性能降低，在相同的应力水平，尤其在接近惰性环境疲劳极限的情况下，腐蚀疲劳寿命远较一般疲劳寿命短，而且材料往往没有明显的疲劳极限，如图 6.2-19 所示，通常采用给定循环次数下的条件疲劳极限。常常用于提高材料疲劳强度的一些措施，如提高材料屈服强度或极限强度，对腐蚀疲劳的条件疲劳极限影响很小。

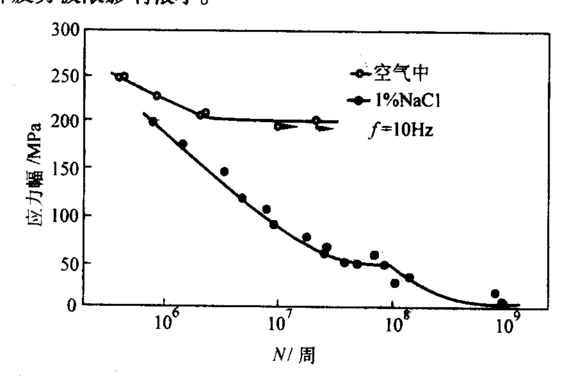


图 6.2-19　含碳 0.16%（质量分数）的某结构钢在不同环境中的旋转弯曲疲劳性能曲线

在无腐蚀的惰性环境中，疲劳裂纹扩展速率 da/dN 主要取决于裂纹尖端的应力强度因子范围 ΔK（即单个循环周期内，$\Delta K = K_{max} - K_{min}$）。腐蚀性环境的加入，可导致裂纹扩展速率 da/dN 升高、临界应力强度因子范围 ΔK_{th} 下降，图 6.2-20 示出纯机械疲劳与腐蚀加速裂纹扩展联合作用。

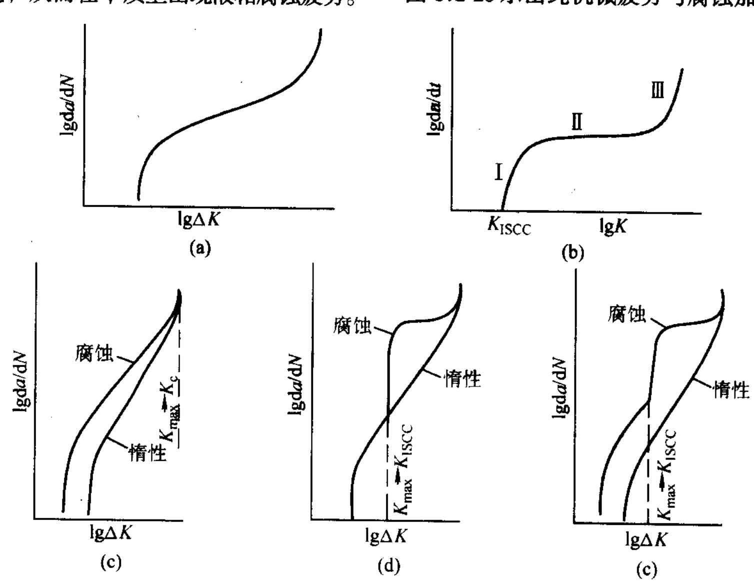


图 6.2-20　纯机械疲劳与腐蚀加速裂纹扩展联合作用示意图

（a）惰性环境下的纯机械疲劳裂纹扩展；（b）持续载荷下应力腐蚀裂纹扩展；（c）A 型腐蚀疲劳裂纹扩展，为纯腐蚀疲劳，产生于循环载荷与腐蚀环境的协同作用；（d）应力腐蚀-疲劳行为，是机械疲劳（a）与应力腐蚀（b）两种情况的叠加；（e）混合型腐蚀疲劳行为，来自于（c）和（d）两种情况的结合

腐蚀疲劳性能与循环加载的频率和波形强烈相关。在常规纯机械疲劳中，应力交变频率和波形对疲劳性能影响甚微。因此，在腐蚀疲劳试验过程中，加载频率不能太高。一般来说，循环加载的频率越低，每一循环应力与环境共同作用的时间愈长，腐蚀疲劳便愈严重。应力腐蚀与腐蚀疲劳二者的界线模糊，特别是处于低频率和最大最小应力差别较小的交变载荷状态时。

相对于惰性环境中的常规疲劳，金属构件的腐蚀疲劳对表面微观几何特性以及机械应力集中敏感度较低。

(2) 环境特征

应力腐蚀通常发生在敏感的材料和特定环境条件下，不是所有的材料在拉应力和腐蚀介质中都发生应力腐蚀破裂。与应力腐蚀相比，腐蚀疲劳的这种选择性不大，几乎所有的金属在任何腐蚀环境中都可能产生腐蚀疲劳。

(3) 断裂形态特征

在宏观上，腐蚀疲劳基本上没有塑性变形，属于脆性断裂。断口或裂纹周围常常被腐蚀产物所覆盖。腐蚀疲劳失效构件常有多个裂纹源，这使得许多断口呈现台阶状。

在微观上，腐蚀疲劳的断口或裂纹形貌多种多样，它与应力和环境参数密切相关。当环境对材料的腐蚀作用微弱时，其断裂形态与惰性环境中疲劳的形态相似，比如裂纹常常是穿晶、断面上出现疲劳辉纹。当环境对材料的腐蚀作用较强时，断裂形态上可出现均匀腐蚀、点腐蚀、沿晶腐蚀等，甚至出现该材料的应力腐蚀破裂和氢脆断裂形态，这些腐蚀过程可能在腐蚀疲劳中起关键作用，如点腐蚀导致裂纹萌生，材料对氢脆敏感时，氢致破裂支配断裂过程。

在腐蚀疲劳的控制方面，由于它也是腐蚀环境与循环应力共同作用在材料上的结果，与应力腐蚀破裂相似，因此图6.2-5所示的应力腐蚀破裂防止与控制途径同样适用于腐蚀疲劳的控制。

2.2 腐蚀疲劳性能的测试

材料腐蚀疲劳性能的测试在腐蚀疲劳的研究和应用中占有重要地位，其目的主要是：①比较各种材料抗腐蚀疲劳的能力，为选材或开发新材料和新工艺等需求服务；②测定具体材料/环境组合的腐蚀疲劳特性，如条件腐蚀疲劳极限、应力-寿命曲线（*S-N* 曲线）、临界应力强度因子范围和裂纹扩展速度，为工业上如何避免腐蚀疲劳、估计相关材料/环境组合下的疲劳寿命以确定运行及大修的时间等需求服务；③针对具体失效事件，进行试验室模拟试验，以探讨失效的真正原因；④腐蚀疲劳机理和测试方法的研究。

由于工程实践和科学研究中发生腐蚀疲劳的材料/环境组合的广泛性、多样性和复杂性，也由于各种目的和背景，人们发明了各种测试方法，在加载方式上主要有：

1) 单轴拉-压或拉-拉加载　轴向受力，适用于棒状、板状试样；

2) 反复弯曲加载　如悬臂弯曲、三点或四点弯曲，适用于板状或矩形试样，如图6.2-21a；

3) 旋转弯曲加载　试样旋转并承受弯曲载荷，适用于棒状、丝状试样，如图6.2-21b；

4) 扭转弯曲加载　在扭转疲劳试验机加环境的装置上进行；

5) 超声波加载　通过电能→声能→机械能转换，产生交变的应力应变。

腐蚀介质的主要加入方法有：

6) 浸泡法　在整个试验过程中，试样浸泡在腐蚀介质中；

7) 间歇浸泡法　在试验过程中，试样间歇地与腐蚀介质接触；

8) 喷雾法　采用喷雾装置，将腐蚀溶液喷落在试样上，以模拟材料服役的海洋大气环境或某些雾状介质环境。

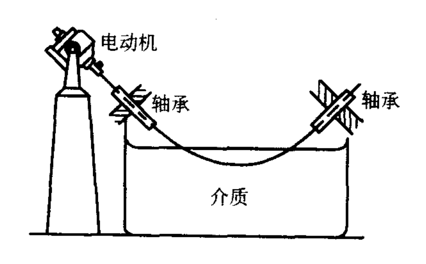
1998年，国际标准化组织ISO的TC156金属和合金的腐蚀技术委员会起草并颁布了两项关于腐蚀疲劳测试的通用标准，即ISO 11782—1循环失效试验和ISO 11782—2预裂纹试样裂纹扩展试验。目前国外同类标准有法国NF ISO 1 1782《金属和合金的耐腐蚀性疲劳腐蚀试验》、英国BS ISO 11782《金属和合会的耐腐蚀性疲劳腐蚀试验》，我国有关标准部门本着积极采用国际和国外先进标准的原则及我国加入WTO的承诺，通用的试验办法标准应尽量采用ISO国际标准，计划等同采用ISO 11782的两项标准，作为GB标准，起草了标准征求意见稿于2004年6月向全国有关企业、科研院所和大专院校发出征求意见。不久将正式使用。

2.2.1 采用光滑或缺口试样进行循环失效的腐蚀疲劳测试方法

国际标准ISO 11782-1介绍了金属及其合会在水或气体环境中的循环失效试验方法，通过对光滑或缺口试样进行循环失效试验以获得反映腐蚀疲劳本质的数据。它是在不同的交变应力下，进行应力循环次数，使暴露在腐蚀性或其他化学活性环境中的一系列试样产生疲劳裂纹并扩展到足够大，引起失效，获得的主要性能指标是 *S-N* 曲线、疲劳寿命很大时的疲劳强度极限值、*N* 次循环时的疲劳强度 S_N 等。其结果可以用来确定相对循环次数多的应力作用下，环境、材料、几何形状、表面状况及应力等对金属或合金的抗腐蚀疲劳性能的影响，也可用在已知环境和重复应力条件下的选材指导上，它可以应用在多种产品形式上，包括板材、棒材、丝材、薄板和管材及焊接部件等。该标准不适用于零件或配件的腐蚀疲劳试验，但其中的许多一般原理仍可适用。该测试方法的主要内容如下。

(1) 在试样、环境、加载和装置方面

(a) 四点弯曲加载腐蚀疲劳试验装置

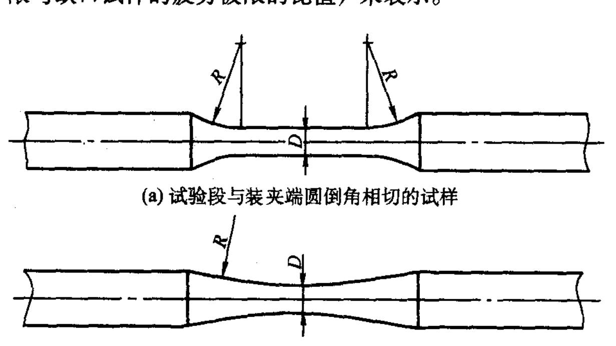


(b) 旋转弯曲加载腐蚀疲劳试验装置

图6.2-21　部分典型腐蚀疲劳试验装置



试样可以是圆形、正方形、矩形、环形或特殊条件下的其他的横截面形状。在两边装夹端之间的工作（标距）段常有两类，如图 6.2-22a 工作段为平行段，与装夹端间有相切的倒角，此种类型的试样适用于轴向加载试验；图 6.2-22b）装夹端之间由连续半径连接，且在中心具有最小半径，此类型试样适用于旋转弯曲试验。应设计试样工作（标距）段到装夹端的过渡部分，以便使任何不需要的应力集中都减少到最小值。工作段长度应该是直径或宽度的三倍以上，对于压缩实验，为了将挠度减少到最小，工作段长度应该小于直径或宽度的四倍。也可采用缺口试样，通过对比缺口试样和光滑试样的 *S-N* 曲线可以确定机加工缺口对腐蚀疲劳强度的影响，这可以通过疲劳缺口系数 K_f（即光滑试样的疲劳极限与缺口试样的疲劳极限的比值）来表示。



(a) 试验段与装夹端圆倒角相切的试样

(b) 装夹端之间由连续半径连接的试样

图 6.2-22　腐蚀疲劳试验常用的光滑试样

由于残余应力分布、直径方向上应力梯度变化、表面积变化和氢浓度梯度变化（在适当的环境条件下）等原因，试样尺寸对疲劳试验有重要的影响。试样尺寸增大的同时常常伴随着疲劳强度下降的趋势。尺寸影响意味着很难直接从小试样的试验室试验结果中预测大构件的疲劳性能。

要注意表面状态的影响。由于疲劳裂纹通常从试样表面开始，腐蚀疲劳性能对于表面条件很敏感，常见影响因素有表面粗糙度、表面残余应力和表面显微组织。通常，随着表面粗糙度等级的降低，疲劳寿命升高，因此必须注意表面的准备，除非要求观察原始表面的行为，建议使用经过金相抛光的无加工沟纹和划痕的表面，抛光方向一般应该与施加应力相同。表面残余应力一般来源于机加工、热处理和精整工序（如打磨和抛光），压缩残余应力通常会增大腐蚀疲劳强度，而拉伸残余应力则相反，除非要求模拟涉及大表面残余应力的使用条件，在制备试样期间的机加工、热处理和精整工序均应有意使表面残余应力减到最小。机加工控制不足可能会引入硬表面层，甚至在表层加热引起相变，使得表面产生特殊的显微组织，从而对腐蚀疲劳结果带来影响。

环境是腐蚀疲劳的有机组成部分，试验必须在能密切控制环境条件的情况下进行。重要的因素有电极电位、温度、溶液成分、pH 值、溶解气体的浓度、流速和压力。本章 1.2.1 节第（2）部分对此进行了简述。

腐蚀疲劳的加载要素除了平均应力和应力比等纯疲劳的力学参数外，还有循环频率、波形。由于材料环境力学的交互作用与时间密切相关，频率对腐蚀疲劳有重要影响。金属材料的腐蚀疲劳强度通常会随着循环频率的减少而降低。因此，试验时采用与实际使用有关的循环频率是非常重要的。在有些情况下，腐蚀疲劳强度受载荷循环波形的强烈影响。尤其在循环引入延迟时间时，与时间有关的腐蚀和应力腐蚀过程可影响裂纹起始和成长。加载和卸载频率也可影响环境作用，特别是涉及到扩散或再钝化过程时。因此，应尽可能采用在实际使用期间会遇到的典型波形，可采用正弦、三角形、锯齿或方波来模拟实际载荷条件，而且在循环期间适当处可以延迟时间。某些实际应用存在随机载荷循环或者明显的载荷-环境周期变化循环，最好使用控制程序块或随机加载程序来模拟实际使用环境。

疲劳试验机应该符合使用要求，有相应的频率和波形信号，同时配备合适的循环计数和载荷监控系统。环境箱应该把试样的工作段完全密封。如果可能，试样的装夹部分应该在溶液环境之外以阻止电偶效应和缝隙腐蚀。如果这不可能，应该采取适当的避免措施，例如，使用相似的金属、电绝缘或覆盖层。要求有适当的溶面比，最好有一个循环系统使溶液循环。一般推荐非金属材料来制作环境箱和循环系统，这些材料应该是惰性的，要注意玻璃和某些塑料在高温下不再是惰性的。必须使用全金属箱时，应该与试样绝缘以防止电偶效应。

（2）在试验步骤和报告方面

试验步骤和要点一般如下：

1）试样经过除油并小心处理后，固定在环境箱中的试样夹具上，要尽量避免由于夹具旋转或对称轴位移导致的不对称。

2）引入环境和开始加载时的相对时间对腐蚀疲劳寿命有重要影响，因为它涉及开始浸入后腐蚀电位的变化、腐蚀产物的生长、蚀坑的发展甚至氢的进入。考虑这些因素，有利于评价预暴露时间对腐蚀疲劳寿命和强度的影响。

3）在试验期间应该依据要求对环境进行检测和控制。在无缓冲体系中，可以使用 pH 值自动控制系统使 pH 值保持恒定，否则要评定 pH 值变化对裂纹生长的影响。在开放性系统中，可通过溶液中气体冒泡进行充气以稳定水化学。在封闭性系统中，必须进行监测。强烈推荐使用合适的参比电极来测量电极电位。溶液温度的变化应该控制在 ±2°。

4）试验应持续进行到试样失效或达到预定的循环次数，失效应是完全分离的或者依据一些其他已协商好的准则。

5）通常通过一系列不同应力水平的试验来确定疲劳强度，直到应力振幅降到某一数值后在试验期间不会引起任何失效为止。

试验完成后，试验报告应该包括以下内容：

6）试样设计、尺寸、机加工工艺和表面状况，对于缺口试样，缺口的详细资料及其应力集中因子；

7）试验设备的描述，包括动态载荷监测的校正方法、环境箱和所有用来监测和控制环境的设备；

8）试验材料的性能，例如在化学成分、熔炼和加工工艺、热处理、显微结构、晶粒尺寸、非金属夹杂含量和力学性能等方面；产品的大小和形式也应该报告，同时如果需要，也应报告应力消除方法；从母材金属上切取的试样取向和切取位置；

9）试验加载变量，包括每个试样的应力振幅和应力比、疲劳寿命或试验终了时的循环次数、循环频率和波形；

10）溶液的初始成分、pH 值、充气程度（或其他相关气体的浓度）、流动情况、温度、电极电位和涉及的合适参比电极（例如：在 25℃下的标准氢电极或饱和甘汞电极）；

11）试验的开始步骤，如开始的电极电位及其变化；

12）在试验期间环境或载荷的瞬时变化（包括试验中断），注明特征和试验时间；

13）失效准则；

14）*S-N* 曲线给出的应力最大值、最小值、应力范围或对应失效循环次数的交变应力；通常疲劳寿命 *N* 在对数横坐标上，而应力在算数或对数纵坐标上；对数据进行最适合的回归分析，描绘出 *S-N* 曲线。

2.2.2　采用预裂纹试样进行循环失效的腐蚀疲劳测试方法

国际标准 ISO 11782-2 介绍了一种断裂力学方法，在可

控环境中确定在循环载荷下预裂纹试样的裂纹扩展速率，并测量裂纹生长的临界应力强度因子范围 ΔK_{th}。这些信息可以用来设计和评价由腐蚀疲劳裂纹扩展决定使用寿命的工程结构件。

该测试方法的原理是首先在惰性环境中通过循环加载在缺口试样上引入疲劳预裂纹，预裂纹的最终载荷条件和长度要符合要求，然后在与特定应用相关的环境和力学条件下通过周期性载荷进行腐蚀疲劳裂纹扩展试验，监测裂纹长度随所经历的循环次数的关系，对这些数据分析获得裂纹扩展速率 da/dN 与应力强度因子范围 ΔK 的函数关系。获得的主要性能指标是对应某 ΔK 的裂纹扩展速率和临界应力强度因子范围 ΔK_{th}（当裂纹扩展速率可以忽略时的应力强度因子范围）。

(1) 在试样、环境、加载和装置方面

在断裂韧性试验中使用的大部分几何形状类型的试样（图 6.2-6），在腐蚀疲劳裂纹扩展试验中均可使用。一个基本要求是试样尺寸要足够保持平面应变条件，在此条件下塑性变形被限制住裂纹尖端附近。

预制疲劳裂纹是试样制备的一个重要环节，一般情况下，它应该在正常的实验室空气环境中进行，可通过高循环频率来加速预裂纹制备过程。有时，可能会要求在预裂纹制备过程中引入腐蚀环境以产生较低韧性的腐蚀疲劳裂纹，以减少随后腐蚀疲劳试验中的裂纹开始扩展时间。缺口处产生的预裂纹长度应该超过 0.025 W（W 为试样宽度）或1.25 mm。预裂纹制备过程中最终 K_{max} 值不能超过腐蚀疲劳试验的 K_{max} 值，也不能超过 $0.7K_{Ic}$。由于可能出现裂纹闭合效应，预裂纹制备过程中的 K_{min} 也同样需要控制。预裂纹制备结束后裂纹面上的裂纹长度差别不应大于 10%。预裂纹试样在使用前应放在干燥器皿中，以免裂纹尖端污染。

腐蚀疲劳裂纹扩展试验的环境控制、加载和装置要求与 2.2.1 节第（1）条的内容相似。裂纹长度的测量方法有目测法、电阻测量法和柔度法。目测法借助于显微镜只能观测试样表面两侧的裂纹长度，而且环境和试验箱常常妨碍观测，除去腐蚀产物可能会干扰局部电化学性质。电阻测量法包括直流电电位降法和交流电电位降法，通过测量电阻来间接测量裂纹的平均长度，该方法近年来日益获得人们的青睐，图 6.2-23 给出该装置的典型示意图 。柔度法是通过载荷-位移关系来间接测量裂纹的平均长度。

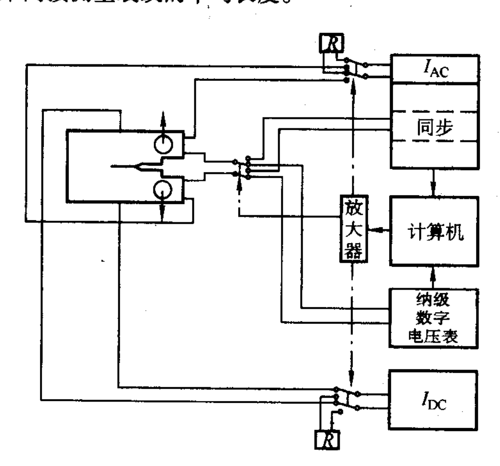


图 6.2-23 监测裂纹扩展的测量电阻测量法典型装置示意图

(2) 在试验步骤和报告方面

试验步骤和要点一般如下：

1) 试样经过几何尺寸和裂纹长度测量、除油并小心处理后，固定在环境箱中的试样夹具上，将试验环境引进环境箱中，然后在裂纹上进行循环加载。

2) 试验的初始步骤，如引入环境和开始加载时的相对时间等对初始裂纹扩展速率有一定影响，因为初始阶段存在有一些与时间有关的变化，如裂纹局部环境和电极电位的变化、裂纹尖端形状的变化、伴随氢在金属表面的还原和进入、氧化物或其他沉淀物的形成等过程。

3) 在试验期间应该依据要求对环境进行检测和控制，参见本章 2.2.2 节。

4) 关于腐蚀疲劳裂纹扩展速率的测量，必须记录作为循环次数函数的裂纹长度 a，可连续地记录或对裂纹每增长 0.01 W 进行间隔记录。裂纹长度测量精度应为 0.01 W，裂纹长度变化测量精度应为 0.002 W。任何试验中断和卸载时间都应该记录，包括与此相关的裂纹长度。在 a/W 超过 0.65 前终止试验，以便在试样断裂前标记腐蚀疲劳裂纹的前端位置。

5) 可以通过裂纹长度与循环次数计算裂纹扩展速率，方法有正割法和递增多项式法。正割法即计算裂纹长度随时间变化的 $a-N$（t）曲线上相邻两点的连线的斜率。递增多项式法即针对某个时间段（或周次）的多个连续数据点进行二次多项式（抛物线）拟合，然后对该抛物线求导数以获得在该时间段（或周次）的裂纹扩展速率。与 da/dN 相关的 ΔK 值可以通过对应的裂纹长度和载荷计算得到。

6) 关于腐蚀疲劳极限应力强度因子范围的确定，空气中的极限值 ΔK_{th} 的常规定义为经过 5×10^{-6} 次循环或 $q/10^{-8}$（其中 q 为裂纹长度测量系统的分辨率，单位为 mm）后观察不到明显的裂纹扩展迹象，然而，腐蚀疲劳试验的频率为 0.1 Hz 或更小的时候，由于时间量程的原因，相关的极限值 ΔK_{th} 常常无法测量。测量的 da/dN 的最小值受测量分辨率、腐蚀疲劳抗力、长期可靠性和测量经济性的影响。相关的准则应该由相关的各方同意。

试验完成后，试验报告应该包括以下内容：

1) 试样类型、几何尺寸包括缺口深度；

2) 试验设备和用来测量裂纹长度的设备的描述，以及裂纹长度的测量精度；

3) 试验材料的性能，例如在化学成分、熔融和加工工艺、热处理、显微结构、晶粒尺寸、非金属夹杂含量和力学性能等方面；产品的大小和形式也应该报告，同时如果需要，也应报告应力消除方法；从母材金属上切取的试样取向和切取位置；

4) 制备疲劳预裂纹的 ΔK、R 和裂纹长度的终值；

5) 试验加载变量，包含 ΔP（载荷范围）、R、循环频率和波形；

6) 溶液的初始成分、pH 值、充气程度（或其他相关气体的浓度）、流动情况、温度、电极电位和涉及的合适参比电极（例如：在 25℃下的标准氢电极或饱和甘汞电极）；在整个试验期间，这些参数的变化；

7) 试验的初始步骤；

8) 在试验期间环境或载荷的瞬时变化（包括试验中断）的性质和持续时间以及相关的裂纹长度；

9) 试验数据的分析方法，包括转化 $a-N$ 为 da/dN 的方法；

10) 用于保证平面应变性质的试样尺寸规范；

11) 试样内裂纹形状的弯曲程度（推荐在横穿试样的五个位置测量）；

12) da/dN 与 ΔK 的函数曲线关系（通常使用对数坐标，ΔK 为横坐标，da/dN 为纵坐标）；

13) 对于腐蚀疲劳极限应力强度因子范围，在没有裂纹扩展迹象时，测定 ΔK_{th} 值、相关的裂纹长度、相关的 ΔP 值和循环次数。



3 氢脆

3.1 概述

氢进入金属材料中会导致材料脆化，该现象称为氢脆(hydrogen embrittlement)。早在19世纪，就有人发现钢经过酸洗后延性会降低，并开始认识到这种脆性是由于氢引起的称之为氢脆。进入20世纪后，人们又发现氢导致一系列重大的工程问题，如大锻件钢中出现白点（或发纹）、高强度钢的电镀件或焊接件中易出现脆性裂纹、航天航空工业采用的超高强度钢在水介质中或工业大气中的应力腐蚀破裂、在酸性油气田开采中材料的硫化氢脆性失效，等等。随着科学技术和工业的发展，人们发现氢脆成为在很多领域都会遇到的一个问题，在低碳钢、低合金钢、不锈钢以及锆、钽、钴等合金中都发现氢引起的损坏。20世纪70年代开始，金属材料中的氢成为现代材料研究的一个热点。

实际上氢进入金属材料后或吸附在金属表面可引起多种损伤，统称氢损伤（hydrogen damage），可分成如下三类。

1）氢脆　在外加或残余拉应力作用下，氢原子在裂纹尖端等应力集中处积聚并优先积聚在晶界和位错等缺陷（常称为氢陷阱处），通过降低材料的结合力、表面能或改变其塑性变形行为等各种可能的方式，导致材料脆化，表现为延塑性降低甚至发生穿晶或沿晶断裂的脆性失效。

2）氢在材料中形成分子态氢气，比如高温熔炼时大量溶入的氢在冷却过程中以分子态氢气在钢内部析出，形成氢鼓泡或称为白点那样的裂纹型缺陷，使材料发生脆裂，这些缺陷的发生无需外加应力，但在某些情况下，它们会由于残余或外加的拉应力的存在而发展呈现为线状。

3）氢与材料基体或某些组分发生化学反应，生成氢化物。例如在高温（一般为220℃以上）下，钢中的氢与Fe_3C反应生成甲烷CH_4，它们在夹杂和晶界等缺陷处不断积聚形成局部高压，结果造成材料内裂纹和鼓泡，称之为氢蚀(hydrogen attack)。氢进入钛合金和锆合金后，在一定条件下也会形成相应的氢化物，导致破裂。

工程上最常见的氢损伤是第一种，即原子氢导致的氢脆。按氢的来源，氢脆可分为内部氢脆和环境氢脆。内部氢脆指材料在使用之前就有氢存在于材料内部，它主要是在冶炼、热加工、焊接、热处理、酸洗、电镀等过程中进入材料的，在材料-应力-氢三者的交互作用下产生脆性；环境氢脆是指材料原来不含氢或含氢极低，但在硫化氢、氢气、水及溶液或在其他含氢介质中使用时，氢通过化学或电化学过程进入材料或吸附在材料表面而引起脆性。工程实践和科学研究发现，应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳中有许多破裂失效的机理都是由于氢的进入导致材料变脆引起的，因此应力腐蚀破裂、腐蚀疲劳和氢脆三者常常相互关联。图6.2-24给出应力腐蚀破裂中阳极溶解机理和氢脆机理的比较示意图。

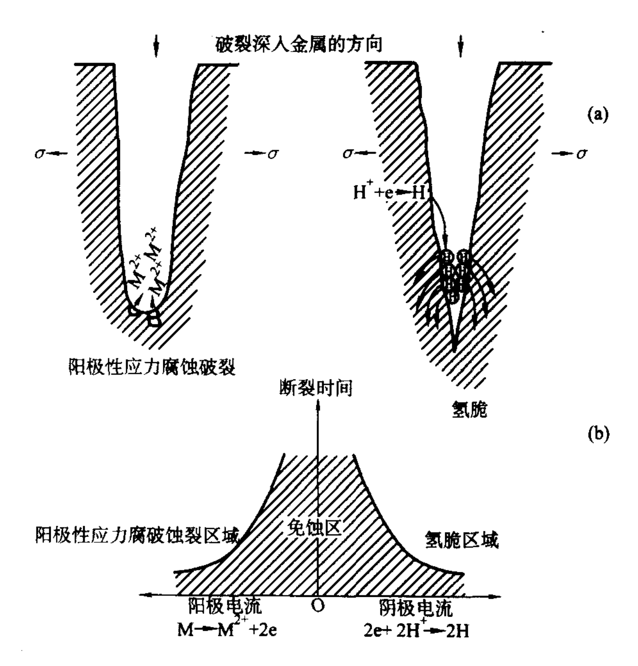


图6.2-24　应力腐蚀破裂中阳极溶解机理和氢脆机理的比较示意图

高强度钢对原子氢导致的氢脆高度敏感，该材料上体现出一些典型的氢脆特征如下。

在常规力学试验中，氢对拉伸性能的影响主要是降低塑性指标延伸率及断面收缩率，而对强度的影响较小；但对于三点弯曲试样或预裂纹试样，由于存在应力梯度，氢可能会在高应力区富集而降低钢局部区域的强度。上述影响随应变速率的减慢而增大。

在较低的静载荷作用下，来自材料本身或是环境反应的氢可以在局部高应力区富集，经过一段孕育期后可在材料内部产生裂纹并进行亚临界扩展，当达到临界裂纹长度时，发生断裂，表现出延迟破坏特征。如果含一定量氢的材料制成的拉伸试样或预裂纹试样持久地承受不同载荷，得到的应力或应力强度因子水平与失效时间的曲线就象一般疲劳的$S-N$曲线那样，如图6.2-25，有时也称为静疲劳曲线，曲线上也存在一下限的门槛值，即应力或应力强度因子水平低于此值后，加载时间再长，也不发生破坏，该值称为氢脆延迟破坏的临界应力或应力强度因子门槛值。

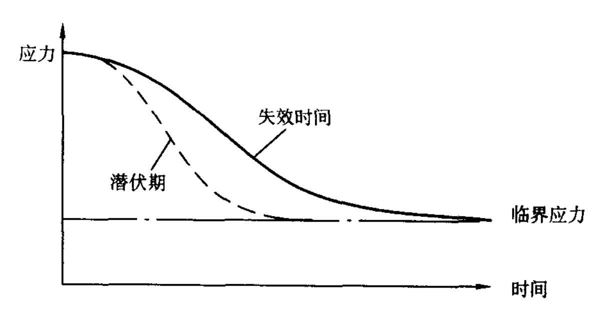


图6.2-25　含氢高强度钢拉伸试样的应力与失效时间关系曲线

氢脆裂纹扩展常常是不连续的，用声发射仪等装置可测到裂纹扩展的断续性，一般认为是氢脆断裂需要氢在裂纹前沿的三轴拉应力最大处富集到临界浓度，发生断裂使裂纹扩展一段距离后，氢需要一段时间才能在新的三轴拉应力最大处富集到临界浓度而导致新的断裂，即裂纹的进一步扩展。

在宏观断裂形态上，表现出脆性特征，裂纹源大多在试样表皮下三轴拉应力最大处，对于缺口试样，随着缺口半径的增大时，断裂源远离缺口。

在微观断裂形态上，氢脆没有固定模式，可以是韧窝、解理、准解理、沿晶断裂或上述形貌的混合。具体断裂模式与材料性质、应力强度因子K及氢浓度有关。

3.2 氢脆性能测试

实际上前面所述的用于应力腐蚀破裂测试的各种方法的原理都可用来测试有关氢脆的各个方面的性能。专门针对氢脆问题研究开发的代表性测试方法还有爆破压力法、氢渗透法等，前者将试样分别放在氦气和氢气中缓慢打压直至试样破裂，根据二者破裂时的气压比值和试样破裂形状特征，来比较氢脆程度大小。后者将试样作为研究电极，放在两个电解池之间，其中一池注入含硫化氢的电解液或酸液，对试样电解充氢，另一池注入碱液，以合适极化电位将扩散过来的原子氢完全吸收，该方法主要研究氢在材料中的扩散特性以



及材料中缺陷即氢陷阱对氢扩散和分布的影响。在工程上，还有一些针对氢脆问题的具体测试标准，如专门针对硫化氢抗力测试的 NACE TM0177、针对电镀氢脆测试的 ASTM F-326 和 ASTM F-519 等。

编写：李光福（上海材料研究所）



第3章　有机合成材料耐腐蚀与老化性能测试

1　塑料、纤维增强塑料耐腐蚀性能测试

1.1　塑料在化工防腐蚀上的应用

塑料被用作防腐蚀材料可追溯到19世纪四十年代。1846年Schönbein用纤维素与硫酸和硝酸所组成混合酸加热反应得到的三硝酸纤维素，被证明可耐无机酸的腐蚀。1868年Hyatt用樟脑增塑硝酸纤维素所得的赛璐珞也与许多腐蚀介质不起作用。将硝酸纤维素溶于乙醇和乙醚混合溶剂所得被称为胶棉的溶液，早在19世纪中叶就被用作防腐蚀涂料。

20世纪初，酚醛树脂这种世界上最早的合成塑料被用作耐酸模塑料。用酚醛树脂浸渍纸、棉纤维或玻璃纤维制造的层压塑料在腐蚀性介质中的应用一直持续至今。

作为防腐蚀涂料尽管早期采用虫胶、沥青、硝酸纤维素和酚醛树脂等，但在这方面的重大进展则起始于上世纪20年代德国氯化橡胶涂料和30年代英国氯乙烯和醋酸乙烯酯共聚物涂料的开发，并沿用至今。

20世纪三十年代以来，合成塑料工业得到了飞速发展，与此同时，塑料在化工防腐蚀上的应用也不断得到发展。聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氨酯等等相继问世，并在化工防腐蚀上大显身手。当前，随着更多的腐蚀工程师越来越了解塑料和更多的塑料工程师越来越熟悉腐蚀问题，塑料在化工防腐蚀方面的应用将越趋广泛。

1.2　塑料腐蚀的主要形式

塑料在介质的作用下发生性能改变的规律和过程与金属材料完全不同，有其特殊性。塑料腐蚀的主要形式可以归纳为三种：物理腐蚀、化学腐蚀和应力腐蚀。

1）物理腐蚀　塑料在介质的物理作用下发生性能改变的过程称之为物理腐蚀。

组成塑料的聚合物分子排列并不紧密，含有稳态分布的分子级大小的微孔。这些微孔大小的分布服从波茨曼定律，同时由于范德华力形成的次价键的重排作用，使这些微孔在材料中迁移。体积较小的介质分子可以通过扩散进入这些微孔，并且随着这些微孔的迁移而进入塑料的内部，引起材料性能的改变。

物理腐蚀在不破坏材料分子键的情况下是可逆的，即一旦介质分子由材料内部渗出，材料仍可恢复其原来的性能。

2）化学腐蚀　塑料在介质的作用下发生化学反应导致性能改变的过程称之为化学腐蚀。

化学腐蚀导致材料分子键的破坏，因而是不可逆的，即一旦介质分子与塑料分子发生了化学反应，材料不可能再恢复其原来的性能。

3）应力腐蚀　塑料在应力的作用下产生微裂纹，导致性能改变的过程称之为应力腐蚀。

应力腐蚀对于复合材料更值得重视。例如玻璃钢在有负载情况下接触介质时，介质不仅通过材料原有的微孔渗入内部，而且由于负载的作用，树脂可能产生微裂纹，树脂-玻纤界面也可能产生剥离，这样就使介质渗入玻璃钢内部的速度明显加快，从而导致材料性能的改变。

1.3　塑料腐蚀试验方法与评定

常用的塑料腐蚀试验方法有静态浸泡试验、动态浸泡试验和现场挂片试验等。

（1）以腐蚀试验后试样外观、质量、体积以及介质等变化来评定

试样于介质中在一定温度下浸泡一定时间后取出。观察试样本身以及介质的外观变化，同时测定其质量和体积的变化来评定试样的耐蚀等级。这是一种最常用也是最简便的评定方法（表6.3-1）。

表6.3-1　塑料腐蚀试验评定方法（1）

质量变化		评定等级
增重	失重	
<3%	<0.5%	耐蚀
3~8%	0.5~3%	尚耐蚀
>8%	>3%	不耐蚀

体积变化	评定等级
0.5%~2%	优
2%~6%（或0.5%~-1%）	良
6%~13%（或-1%~-3%）	中
13%~30%（或-3%~-10%）	可
>30%（或< -10%）	劣（不耐蚀）

采用试样质量或体积在浸泡前后的变化来评定试样的耐蚀等级时常需参考试样和介质的外观变化。一般来说试样和介质不变的属耐蚀，轻微变化或变化不大的属尚耐蚀，变化大或明显改变的属不耐蚀。

（2）以腐蚀试验后试样物理、力学性能的变化来评定

试样于介质中在一定温度下浸泡一定时间后取出，测定其物理、力学性能的变化来评定试样的耐蚀等级（表6.3-2）。这是一种更接近实际应用的评定方法。最常用于对比的物理、力学性能有硬度和弯曲强度。

表6.3-2　塑料腐蚀试验评定方法（2）

强度降低	评定等级
<15%	耐蚀
15%~30%	尚耐蚀
>30%	不耐蚀

1.4　聚合物在溶剂中的稳定性

（1）低分子化合物的溶解过程

当把低分子量的溶质加到溶剂中去，溶质表面的分子或离子由于自身的热运动和受到溶剂分子作用力的影响，克服了溶质内部分子或离子的引力而离开溶质表面，并通过扩散作用分散到溶剂中去成为均匀的溶液，这便是低分子化合物的溶解过程。

（2）非晶态聚合物的溶胀和溶解

由于聚合物的分子链长，且其分子量又存在多分散性故聚合物的溶解过程比低分子化合物的复杂得多。例如将聚苯乙烯置于溶剂甲苯中，可发现溶解进行得很慢，且伴随体积膨胀现象。其原因是接触溶剂的聚苯乙烯表面分子链段最先被溶剂化，但由于分子链很长，一部分聚集在表面以内的链

段尚未被溶剂化，整个分子不能转移到溶剂中去。同时，溶剂分子由于高分子链段的热运动，逐步扩散到聚合物内部，使内部链段溶剂化。这种使聚合物分子溶剂化的现象，由于伴随着体积膨胀，故被称为“溶胀”。随着溶剂分子不断向内扩散，必然使更多的链段溶剂化。位于表面层的大分子链先达到全部被溶剂化而溶解转入溶剂中，同时又出现了新的表面，溶剂又对新表面溶剂化而使溶解，直至所有大分子链全部转入溶液，这样才算聚合物溶质被全部溶解。所以溶胀是溶解的前奏，是聚合物溶解所特有的现象。

线型聚合物置于它的良溶剂中，一般能无限制地吸收溶剂，直至溶解成均相的溶液为止。所以溶解也可看作是聚合物无限溶胀的结果。例如，天然橡胶在汽油中，聚苯乙烯在甲苯中，聚氯乙烯在二氯乙烷中都能无限溶胀而生成高分子溶液。

另一类聚合物吸收溶剂溶胀到一定程度后，不论与溶剂接触多久，吸入的溶剂量达到平衡后不再增加，体系最终保持两相状态，这种现象称为有限溶胀。例如硫化后的橡胶，固化后的酚醛树脂、环氧树脂和不饱和聚酯树脂等网状结构聚合物在溶剂中都只能溶胀而不能溶解。

总之，线性非晶态聚合物在良溶剂中一般均可经溶胀而溶解。其溶解度与分子量有关，分子量大的溶解度小，分子量小的溶解度大。网状聚合物即使在良溶剂中也只能溶胀而不被溶解。其溶胀度与聚合物的交联度有关，交联密度大的溶胀度小，交联密度小的溶胀度大。

(3) 结晶聚合物的溶解

某些聚合物可以结晶，它和低分子晶体有相似的特点，即其内部结构为三向有序的排列。但聚合物结晶往往不完全，总是夹杂部分非晶结构成份。

结晶聚合物有二类：一类为由缩聚反应生成的极性聚合物，如聚酰胺、聚芳酯等，这类聚合物由于分子间有极强的相互作用力而形成结晶。另一类为由加聚反应生成的非极性聚合物，如高密度聚乙烯，全同或间同立构聚丙烯等，它们的分子间虽无极性基团的强作用力，但由于它们的分子链结构的高度规整，所以也能形成结晶。

结晶聚合物属热力学稳定相态，其分子链排列紧密、规整，分子间作用力大，故它们的溶解要比非晶态聚合物困难得多。结晶聚合物中晶相部分的溶解要经过二个过程：第一步先吸热，使分子链加剧运动破坏晶格；第二步是破坏了晶格的聚合物与溶剂作用，如非晶相聚合物那样先溶胀，然后溶解。

非极性结晶聚合物的溶解，往往要加热到接近熔点时，晶格被破坏，再与溶剂作用发生溶解。如高密度聚乙烯的熔点是135℃，在四氢萘溶剂中要加热到120℃才能很好地溶解。聚丙烯的熔点，间同立构为134℃，全同立构为180℃，所以在十氢萘溶剂中加热到130℃以上才能很好地溶解。

极性结晶聚合物在适当的强极性溶剂中可以在常温下就发生溶解。这是因为结晶聚合物一般都含有非晶相部分，当与溶剂接触时，非晶相部分与溶剂的强烈作用所产生的热效应可使结晶部分的晶格破坏，这就可以受溶剂的溶剂化作用而溶解。例如涤纶可溶于间甲酚中，聚酰胺可溶于苯酚和甲酚等溶剂中。

结晶聚合物的溶解度，不仅和分子量的大小有关，更重要的是和结晶度有关。结晶度越高，则溶解度越小。

(4) 聚合物在溶剂中的稳定性

溶剂对聚合物的作用理论是在1924年Hildbrand和Scott提出的原理上建立的。他们把聚合物在溶剂中的溶解（或溶胀）度与内聚性质联系起来，并于1949年提出了溶解度参数这一概念。溶解度参数 δ 被定义为内聚能密度的平方根，即 $\delta=(Ec/V)^{\frac{1}{2}}$，用以鉴别各种聚合物在不同溶剂中的溶解行为。作为一般规律，某一聚合物若与溶剂的化学结构相似，则有利于在该溶剂中溶解，或者说，若某一聚合物与给定溶剂的溶解度参数相近，则此聚合物在该溶剂中易于溶解。

溶解度的热力学判别标准基于混合自由能 ΔG_M，若 ΔG_M 为负值，两种物质就可能互溶。

按热力学公式：$\Delta G_M=\Delta H_M-T\Delta S_M$ (6.3-1)

式中 ΔH_M 为混合焓，ΔS_M 为混合熵。由于 ΔS_M 通常为正值，所以当 ΔH_M 小于一定的正值时，二种物质就有可能发生互溶。

根据Hildbrand，混合焓可计算如下：

$$\Delta h_M=\phi_1\phi_2(\delta_1-\delta_2)^2 \tag{6.3-2}$$

式中，Δh_M 为单位体积的混合焓，ϕ_1 和 ϕ_2 为组分1和2的体积分数，δ_1 和 δ_2 为组分1和2的溶解度参数。

由此可见，若 $\delta_1=\delta_2$，则 $\Delta h_M=0$。即二种溶解度参数相等的物质可依靠溶解时混合熵 ΔS_M 的因素而互溶。当 δ_1 与 δ_2 的差值增大时，溶解的倾向降低。这样，可以得出结论，若要聚合物（PL）溶解于溶剂（S），则 $(\delta_{PL}-\delta_S)^2$ 的值应尽可能小。

应当指出，上述混合焓的计算公式在推导中假定在二物质的结构单元之间除色散力外，并无其他特殊的力起作用。所以，此式并不适用于结晶聚合物。同样，若二种物质中的一种物质含有强极性基团或氢键，Δh_M 可能会高于计算值，因此即使 $\delta_{PL}=\delta_S$，ΔG_M 也可能为正值，即溶解不可能发生。相反，若二种物质都含有极性基团或氢键，强的分子间作用力也可以促进溶解。

考虑到分子间三种类型的相互作用力，可将内聚能分为三个部分：

$$E_c=E_d+E_p+E_h$$

式中，E_d 为色散力贡献部分，E_p 为偶极力贡献部分，E_h 为氢键贡献部分。

对于溶解度参数，相应的计算式是：

$$\delta^2=\delta_d{}^2+\delta_p{}^2+\delta_h{}^2 \tag{6.3-3}$$

计算混合焓的公式可等价地写成：

$$\Delta h_M=\phi_1\phi_2[(\delta_{d1}-\delta_{d2})^2+(\delta_{p1}-\delta_{p2})^2+(\delta_{h1}-\delta_{h2})^2] \tag{6.3-4}$$

一些常用的溶剂和聚合物的溶解度参数值见表6.3-3和表6.3-4。

综上所述，可见作为一般规则，给定聚合物在某一溶剂中的稳定性，可以对比聚合物和溶剂的溶解度参数（更精确些为溶解度参数分量）来作出判断，即聚合物的溶解度参数值与溶剂的溶解度参数值差别越大，则给定聚合物在该溶剂中的稳定性越大，反之则易被溶剂溶胀或溶解。

1.5 聚合物的分子结构与耐化学性

(1) 聚烯烃的耐化学性能

聚烯烃在空气中受高温或紫外光的影响可发生氧化反应。氧化反应为自由基反应，从已氧化的聚烯烃分子中可鉴别出羟基、羰基和羧基等极性基团，氧化过程中也可发生一些交联反应。氧化的最终产物为二氧化碳和水，但引起这种深度氧化的腐蚀环境并不多见。

聚烯烃的氧化速率受氧的扩散速度支配。一般来说，无定形聚烯烃的氧化速率比结晶形聚烯烃的快，带侧基的聚烯烃比不带侧基的氧化速率快，含有叔碳原子的聚烯烃更易被氧化。

受紫外光影响，含杂质的聚烯烃较不含杂质的易于断键，添加紫外光稳定剂可减缓分子链降解速率。

聚烯烃在高温或受紫外光的影响下可以与氯反应，也可与二氧化硫或磺酰氯进行磺化反应，与浓硝酸也可反应生成硝基烷烃。在上述这些反应中，同时发生C—C键的断裂。

表 6.3-3　常用溶剂的溶解度参数

溶解度参数 $/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$ 溶剂	δ	δ_d	δ_p	δ_h	溶解度参数 $/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$ 溶剂	δ	δ_d	δ_p	δ_h
己烷	14.8	14.8	0	0	四氢呋喃	19.5	16.8~18.9	5.7	8.0
庚烷	15.2	15.2	0	0	二噁烷	19.9~20.5	17.5~19.0	~1.8	~7.4
环己烷	16.7	16.7	0	0	乙酸乙酯	18.6	15.2	5.3	9.2
苯	18.5~18.8	17.6~18.5	1.0	2.0	乙酸丁酯	17.3~17.4	15.7	3.7	6.4
甲苯	18.2~18.3	17.3~18.1	1.4	2.0	丙酮	20.0~20.5	15.5	10.4	7.0
邻二甲苯	18.4	16.8~17.6	1.0	1.0	环己酮	19.0~20.2	17.7	8.4	5.1
间二甲苯	18.0	16.7~17.4	1.0	1.0	甲醇	29.2~29.7	15.2	12.3	22.3
对二甲苯	17.9~18.0	16.6~17.3	1.0	1.0	乙醇	26.0~26.5	15.8	8.8	19.5
乙苯	17.9~18.0	16.7~17.8	0.6	1.4	异丙醇	23.6	15.8	6.1	16.4
苯乙烯	18.0~19.0	16.8~18.6	1.0	4.1	乙二醇	29.1~33.4	16.9	11.1	26.0
十氢萘	18.0	—	—	—	丙二醇	30.3	16.9	9.4	23.3
二氯甲烷	19.9	17.4~18.1	6.4	6.1	甲酸	24.9~25.0	14.3~15.3	~11.9	~16.6
氯仿	18.9~19.0	17.7~18.1	3.1	5.7	乙酸	18.8~25.0	14.5~16.6	~8.0	~13.5
四氯化碳	17.7	17.7	0	0	二甲基甲酰胺	24.9	17.4	13.7	11.3
1，2-二氯乙烷	20.0~20.1	17.4~18.8	5.3	4.1	二甲基乙酰胺	22.1~22.8	16.8	11.5	10.2
乙醚	15.2~15.6	14.4	2.9	5.1	吡啶	21.7~21.9	18.9~20.1	8.8	5.9
苯甲醚	19.5~20.3	~17.8	~4.1	~6.8	水	47.9~48.1	12.3~14.3	~31.3	~34.2

表 6.3-4　一些聚合物的溶解度参数

溶解度参数 $/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$ 聚合物	上限	下限	溶解度参数 $/J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$ 聚合物	上限	下限
聚乙烯	17.1	15.8	聚甲基丙烯酸甲酯	26.2	18.6
聚丙烯	18.8	16.8	聚甲基丙烯酸乙酯	18.7	18.2
聚异丁烯	16.6	16.0	聚甲基丙烯酸丁酯	18.4	17.8
聚苯乙烯	19.0	17.4	聚甲基丙烯酸异丁酯	21.5	16.8
聚氯乙烯	22.1	19.2	聚甲基丙烯酸特丁酯	—	17.0
聚溴乙烯	—	19.4	聚甲基丙烯酸苄酯	20.5	20.1
聚偏氯乙烯	25.0	20.3	聚甲基丙烯酸乙氧基乙酯	20.3	18.4
聚四氟乙烯	—	12.7	聚丙烯腈	31.5	25.6
聚三氟氯乙烯	16.2	14.7	聚异丁烯腈	—	21.9
聚乙烯醇	29.1	25.8	聚丁二烯	17.6	16.6
聚乙酸乙烯酯	22.6	19.1	聚异戊二烯	20.5	16.2
聚丙酸乙烯酯	—	18.0	聚氯丁二烯	18.9	16.8
聚丙烯酸甲酯	21.3	19.9	聚甲醛	22.5	20.9
聚丙烯酸乙酯	19.2	18.8	聚正丁醚	17.5	17.0
聚丙烯酸丙酯	—	18.5	聚氧化丙烯	20.3	15.4
聚丙烯酸丁酯	18.6	18.0	聚对苯二甲酸乙二酯	21.9	19.9
聚丙烯酸异丁酯	22.5	17.8	聚己二酰己二胺	—	27.8

聚烯烃在大多数酸、碱、盐等介质中是稳定的。

(2) 聚芳烃的耐化学性能

聚芳烃，例如聚苯乙烯在惰性气体中的热降解温度约为280℃。在高温、光照或微量铁化合物存在下，氯可以置换聚苯乙烯骨架上的氢原子。

浓硫酸可以与聚苯乙烯的苯环起磺化反应：

$$—CH_2—\underset{C_6H_5}{CH}—CH_2—\underset{C_6H_5}{CH}— + H_2SO_4 \longrightarrow —CH_2—\underset{C_6H_4SO_3H}{CH}—CH_2—\underset{C_6H_4SO_3H}{CH}—$$

聚苯乙烯也可被发烟硝酸或硝酸和硫酸所组成的混酸所硝化，其反应如下：

$$—CH_2—\underset{C_6H_5}{CH}—CH_2—\underset{C_6H_5}{CH}— + HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} —CH_2—\underset{C_6H_4NO_2}{CH}—CH_2—\underset{C_6H_4NO_2}{CH}—$$

以上氯化、磺化和硝化反应在其它含有苯环的聚合物中也可发生。例如，醇酸树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚碳酸酯、聚芳酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚砜等等。

聚芳烃与聚烯烃一样，由于没有活性官能团，在中等温度下通常对一般浓度的酸、碱和盐溶液是稳定的。

(3) 聚二烯烃的耐化学性能

聚二烯烃在高温下可发生自动氧化作用和热裂解，热裂产物为单体二烯烃和其他分解产物。

聚二烯烃，例如聚异戊二烯易发生臭氧降解反应。在浓雾地区，轮胎胎侧开裂就是臭氧造成橡胶裂纹的例子。

氯和氯化氢都可以加成到聚二烯烃的双键上，使橡胶的弹性丧失。

(4) 含氯、氟聚合物的耐化学性能

含氯的脂肪族聚合物，如聚氯乙烯或聚偏二氯乙烯，在隔绝空气情况下加热到150℃时可分解出氯化氢。氧的存在更加速这一过程。受阳光照射的聚氯乙烯从发黄到橙色、褐色以至黑色，这是脱氯化氢反应生成发色的共轭双键的缘故。

聚氯乙烯的脱氯化氢反应如下：

$$—CH_2—\underset{Cl}{CH}—CH_2—\underset{Cl}{CH}— \xrightarrow{-HCl} —CH{=}CH—CH{=}CH$$

聚过氯乙烯的耐热性优于聚氯乙烯。含氟聚合物要比含氯聚合物稳定得多，它们受热时均不易脱出氟化氢。聚四氟乙烯是现有最稳定的聚合物之一，在200℃高温下，它能耐大多数溶剂和腐蚀剂的侵蚀。此外，聚氟乙烯、聚三氟氯乙烯和乙烯——四氟乙烯共聚物等含氟聚合物均有优良的耐腐蚀性能。

(5) 含羟基聚合物的耐化学性能

多个羟基的聚合物，如聚乙烯醇、淀粉和纤维素等是不耐腐蚀的，这是由羟基的反应活性所决定的。这些聚合物受热时容易脱水，纤维素的受热炭化即是证明。

羟基容易质子化，而质子化了的羟基可以脱水形成阳碳离子，进而生成不稳定的不饱和聚合物，从而易于遭受进一步的破坏。其反应机理如下：

$$—\overset{H}{\underset{H}{C}}—\overset{OH}{\underset{H}{C}}— + H^+ \longrightarrow —\overset{H}{\underset{H}{C}}—\overset{OH_2^+}{\underset{H}{C}}— \xrightarrow{-H_2O^+} —\overset{H}{\underset{H}{C}}—\overset{+}{\underset{H}{C}}— \longrightarrow —\underset{H}{C}{=}\underset{H}{C}— + H^+$$

羟基在含氧环境下受热时可被氧化，重金属盐，例如铁和锰化合物可加速这种反应。

含羟基聚合物中羟基可与硫酸、二氧化硫或三氧化硫反应生成硫酸酯，与硝酸或磷酸生成相应的硝酸酯或磷酸酯。醋酸酐可使聚合物的羟基乙酰化，无机酸的存在能催化加速这一反应。此外醛可使聚合物中的羟基发生缩醛化反应，这对提高这些聚合物的热稳定性有利。

含羟基聚合物浸泡在碱水溶液中可形成醇盐离子，这些离子的形成减弱了氢键力，并促进介质向聚合物内部渗透。

环氧树脂和醇酸树脂中的羟基属脂肪族羟基，它可以发生前面所述的羟基反应。酚醛树脂中的羟基属酚羟基，呈酸性，它可以与碱生成稳定的盐，因此酚醛树脂涂层或胶泥是不耐碱的。

(6) 聚酯的耐化学性能

聚酯，如聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯、醇酸树脂、不饱和聚酯、醋酸纤维素、聚对苯二甲酸乙二酯等，在中性介质或酸性介质中的作用机理如下。

酯在中性或酸性介质中质子化：

$$R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—OR' \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} R—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—\overset{H}{\underset{+}{O}}—R'$$



阳离子脱醇：

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{O^{+}}}-R' \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C^{+}}} + R'OH$$

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C^{+}}} + H_2O \rightleftharpoons R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{O^{+}H_2}}$$

水解速率与氢离子浓度呈正比。水解反应造成醇酸树脂、不饱和聚酯和聚对苯二甲酸乙二酯等树脂的主链断裂，但对于聚甲基丙烯酸甲酯、聚醋酸乙烯酯等碳链树脂，水解影响仅限于侧链。

聚酯的酸解是可逆的，但碱解（皂化）则为不可逆反应且速率比酸解快。故聚酯通常是不耐碱水溶液的。

（7）聚酰胺、聚氨酯的耐化学性能

脂肪族聚酰胺，如尼龙－66 和尼龙－6 等，在受热温度超过 200℃或受紫外辐射的影响下会发生降解反应，氧和重金属氧化物可促使降解反应加快。

聚酰胺在中性或酸性水溶液中可发生水解反应：

$$R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-NHR' + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-OH + R'NH_2$$

反应结果是聚酰胺的主链发生断裂。聚酰胺也能在碱性水溶液中水解，但水解速率要慢得多。芳族聚酰胺比脂族聚酰胺更难水解。

聚氨酯的耐水解性能比聚酰胺或聚酯的都要好。

（8）聚缩醛的耐化学性能

甲醛的聚合物和纤维素、淀粉及其衍生物统称为聚缩醛。在酸性水溶液或在酶的作用下，纤维素和淀粉易被水解成低分子糖。但在碱性介质中，必须提高温度，纤维素和淀粉才能水解。

在中等温度、pH 值为 4～9 时，聚甲醛不易被水解。但强酸或强碱可使这类聚合物水解成甲醛。

1.6　塑料吸水性能测试

水作为一种最普通、最常见的介质，在塑料和纤维增强塑料的耐腐蚀性能试验中具有特殊的地位。

众所周知，高分子材料内部含有稳定态分布的分子级大小的微孔。这些微孔的大小分布服从波茨曼定律，同时由于范德华力形成的次价键的重排作用，使这些微孔能在材料中迁移。水分子由于体积小、黏度低，因此较易通过扩散渗入这些微孔，而且随着这些微孔的迁移，使水分子进入高分子材料内部。

温度对水的扩散速度起很大的影响，因为它决定了次价键重排及随后的微孔迁移速度。此外，高分子化合物的交联、结晶和空隙的存在对水的扩散速度也起着不同程度的影响。交联限止了高分子链段的运动，因而阻滞了水分子的扩散。结晶在限制链段运动上与交联所起的作用一样，因此，水分子的扩散通常只限于高分子化合物的无定形区域。高分子材料中空隙的存在则对水分子的扩散提供了对流作用，因而加速了水分子的扩散。

除此以外，水分子的溶剂化作用对树脂的吸水性起着决定性的作用。溶剂化不仅加速了水分子的扩散速度，而且将导致高分子材料的溶胀。随着树脂的溶胀，次价键被削弱，大分子的链段运动就更加自由，更有利于水分子的渗入。事实证明，水对大多数树脂都具有溶胀增塑作用，这种作用的发生程度则取决于树脂的化学结构。从极性相近的原则来看，由于水是强极性介质，因此树脂分子的极性越大，越有利于水的渗入。从内聚能密度或溶解度参数原则来看，由于水在 25℃时的溶解度参数为 46.8 $J^{1/2}\cdot cm^{-3/2}$，凡树脂于 25℃时的溶解度参数愈接近于这个数值，则愈有利于水分子的渗入。

1.6.1　塑料吸水性试验标准方法

塑料吸水后可引起体积和物理性能发生变化。塑料吸水性的测定方法是将试样浸入保持一定温度的蒸馏水中，经过一定时间后，测定其吸水量，计算单位面积吸水量、吸水率或吸水重量。

不同的吸水值可用于比较不同塑料在水浸条件下的行为，但并不表示可能吸收的最大水量。且只有试样尺寸相同和物理状态极为相近时才能进行不同塑料吸水性的比较。

塑料吸水性标准试验方法在我国为 GB 1034—86《塑料吸水性试验方法》，国际上则有 ISO 62—1980（E）《塑料-吸水性测定》和 ASTM D 570—81《塑料吸水率标准测试方法》等。

塑料吸水性试验方法不适用于泡沫塑料。

1.6.2　方法要点

（1）试样及预处理

1）试样尺寸　见表 6.3-5。

表 6.3-5　塑料吸水性试验试样尺寸

试样种类	尺寸/mm
模制成型	圆片（50±1）×（2±0.2）；长条（120±1）×（15±0.2）×（10±0.2）
膜	方块（100±1）×（100±1）
板、片	方块（50±1）×（50±1），原厚
棒	直径 25 及以下者，取长 50±1；直径 25 及以上者，取长 25±1
管	长 50±1，原直径；内径大于 50 的取边长 50±1 的弧段

2）试样表面应清洁、平整、光滑、无裂痕等缺陷。

3）每组试样 3 个。

4）试样在 105℃±3℃干燥 1 h 或 50℃±2℃干燥 24 h。薄膜在无水氯化钙干燥器中干燥 24 h；也可按产品标准规定处理。

（2）试验条件

1）水温　25℃±2℃。

2）浸水时间　24 h。

（3）试验步骤

1）称量经预处理过的试样，并测量尺寸。

2）试样全浸于蒸馏水中，表面不应附有气泡，相互间或与容器壁不接触。

3）试样取出后，用滤纸吸干表面，立即称重。薄膜试样在称量瓶中称重，整个过程在 1 分钟内完成。

4）含水溶性物质的试样，取出用滤纸吸干表面并立即称重，再在与预处理相同的条件下干燥后称重。薄膜则干燥至恒重。

（4）试验结果计算

单位面积吸水量 W_s（mg/cm^2）、吸水率 W_{pc}（%）和吸水重量 W（mg）按下式计算。

不含水溶性物质的试样：

$$W_s = \frac{G_2 - G_1}{S} \quad (6.3\text{-}5)$$



$$W_{pc} = \frac{G_2 - G_1}{G_1} \times 100\% \quad (6.3\text{-}6)$$

$$W = G_2 - G_1 \quad (6.3\text{-}7)$$

含水溶性物质的试样：

$$W_s = \frac{G_2 - G_3}{S} \quad (6.3\text{-}8)$$

$$W_{pc} = \frac{G_2 - G_3}{G_3} \times 100\% \quad (6.3\text{-}9)$$

$$W = G_2 - G_3 \quad (6.3\text{-}10)$$

式中，G_1 为试样干燥处理后，浸水前的重量，mg；G_2 为试样浸水后的重量，mg；G_3 为含水溶性物质的试样浸水后，第二次干燥后的重量，mg；S 为试样的表面积，cm^2。

试验结果以每组试样的算术平均值表示，取二位有效数字。数据处理按产品标准规定。

1.6.3　各种塑料吸水性试验方法比较（表 6.3-6）

表 6.3-6　塑料吸水性试验方法比较

项目 \ 试验方法	GB 1034—1986	ISO 62—1980（E）	ASTM D570—81
试样尺寸	模制成型 圆片(50±1)×(2±0.2) 长条(120±1)×(15±0.2)×(10±0.2) 燥膜 方块(100±1)×(100±1) 板、块方块(50±1)×(50±1)，原厚 棒 直径 25 及以下者，取长 50±1；直径 25 及以上者，取长 25±1 管 长 50±1，原直径；内径大于 50 的取边长 50±1 的弧段	模塑料 圆片(50±1)×(3±0.2) 挤出料 圆片(50±1)×(3±0.2) 片材 方块(50±1)×(50±1)，原厚（但不得大于 25，否则应在一个表面进行机械加工，使试样厚度减小到 25。） 管 长 50±1，原直径；外径大于 50 的取边长 50±1 的弧段 棒 直径 50 及以下者，取长 50±1；外径 50 以上者，应机械加工同心地减小到 50±1，并取长 50±1 异型材 取长 50±1 的异型材本身或厚度加工到接近 3±0.2 的异型材	模塑料 圆片(50.8)×(3.2±0.18)[适用于热模塑] (50.8)×(3.2±0.30)[适用于冷模塑或浇铸料] 薄片 76.2×25.4×原厚；76.2×25.4×(3.2±0.20)[适用于需比较模塑料的吸水值] 棒 直径 25.4 及以下者，取长 25.4；直径 25.4 及以上者，取长 12.7 管 内径小于 76 的取长 25.4；内径等于和大于 76 的取长 25.4×周长 76 的弧段
试样预处理	试样在（105±3)℃干燥 1 h 或（50±2)℃干燥 24 h。薄膜在无水氯化钙干燥器中干燥 24 h	试样在（50±2)℃烘箱内干燥（24±1）h	试样在 50±3℃的烘箱内干燥 24 h，或在 105 到 110℃的烘箱内干燥 1 h
试验条件	水温：(25±2)℃ 浸水时间：24 h	(23±0.5)℃的水中浸泡（24±1）h，或沸水中浸泡（30±1）min	23±1℃的水中浸泡 24～24.5 h，或(120±4) min，或长期浸泡。沸水中浸泡（120±4）min 或（30±1）min。(50±1)℃的水中浸泡（48±1）h

1.7　硬质泡沫塑料吸水率的测定

1.7.1　标准方法

硬质泡沫塑料吸水率的测定国家标准为 GB 8810—88《硬质泡沫塑料吸水率试验方法》，国际标准为 ISO 2986—86《硬质微孔塑料-吸水率的测定》。

1.7.2　方法要点

（1）原理

由测量浸在蒸馏水中的试样所受浮力的变化来计算吸水率。

（2）仪器及材料

1）天平　精确到 0.01 g

2）网丝笼　由不被蒸馏水侵蚀的不锈钢材料制作，大到足以容纳试样。笼底连接有质量约为 125 g 的沉块（用以补赏试样的上推力），且应装有挂到天平上去的装置。见图 6.3-1 示例。

3）圆筒形容器　直径为 250 mm，高度为 250 mm。

4）低渗透性塑料薄膜，例如聚乙烯。

（3）试样

1）尺寸　长度为 150 mm，宽度为 150 mm，体积不小于 500 cm^3。对具有自然表皮或复合表皮的产品，试样厚度为产品厚度，对厚度大于 75 mm，且没有表皮的产品，试样应加工成 75 mm 厚，二面之间平行度公差不大于 1%。

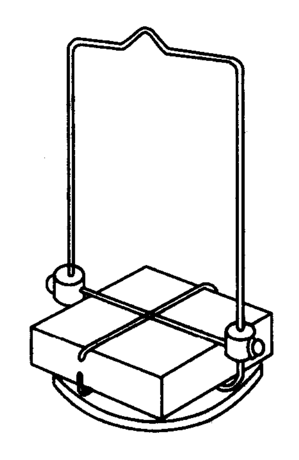


图 6.3-1　装有试样的网笼

2）制备和状态调节　采用机械切割方式制备试样，并去除尘屑。在干燥器中室温下干燥试样，直到相隔 12 h 连续二次称量的结果相差不大于它们平均值的 1%。

3）试样数不少于 3 个。

（4）试验条件　水温（23±2)℃，浸泡时间为 96 h。

（5）试验步骤　试验应在恒温环境（23℃±2℃，相对



湿度为45%～55%）中进行，其步骤如下：

1）将室温脱气的蒸馏水装入圆筒形容器。

2）称取试样的质量（m_1），准确到 0.01 g，并精确侧量试样的尺寸。

3）浸泡装配好的笼子，除去所有气泡，并把它接到天平上，测定表观质量（m_2），准确到 0.01 g。

4）将试样放到笼子里，再浸入水中，使水面距样品顶面约 50 mm，用毛刷或搅动除去附于试样上的气泡。并将低渗透塑料薄膜盖在圆筒容器上。

5）在（96±1）h或其他商定的浸泡时间后移去塑料薄膜，测定装有试样的浸在水中笼子的表观质量（m_3），准确到 0.01 g。

6）目测试样溶胀现象，并对溶胀现象和切割面泡孔体积进行校正。

（6）试验结果表示

1）试样经浸泡后没有明显的非均匀溶胀现象时，计算公式如下：

$$W_{AV}=\frac{m_3+V_1\rho-(m_1+m_2+V_c\rho)}{V_0\rho}\times 100\% \tag{6.3-11}$$

式中，W_{AV}为吸水率，%；m_1 为试样质量，g；m_2 为网笼浸入水中的表观质量，g；m_3 为浸入水中并装有试样的网笼质量，g；V_1 为试样浸泡后的体积，cm^3；V_0 为试样初始体积，cm^3；V_c 为切割面泡孔体积，cm^3；ρ 为 23℃时水的密度，0.997 5 g/mL。

2）试样经浸泡后有明显的非均匀溶胀现象时，计算公试如下：

$$W_{AV}=\frac{m_3+(V_2-V_3)\rho-(m_1+m_2)}{V_0\rho} \tag{6.3-12}$$

式中，V_2 为加试样的网笼排水体积，cm^3；V_3 为空网笼排水体积，cm^3。

3）试验结果　取全部被测试样吸水率的算术平均值。

（7）溶胀和切割面泡孔体积的校正

1）当试样没有明显的非均匀溶胀现象时用此方法进行校正

从水中取出试样后 4 h 内测量其线性尺寸。试样均匀溶胀校正系数 S_0 为

$$S_0=\frac{V_1-V_0}{V_0} \tag{6.3-13}$$

式中，V_0 为试样初始体积，cm^3；V_1 为试样浸泡后的体积，cm^3。

$$V_0=\frac{ldb}{1\,000}$$

式中，l 为试样初始长度，mm；d 为试样初始厚度，mm；b 为试样初始宽度，mm。

$$V_1=\frac{l_1d_1b_1}{1\,000} \tag{6.3-14}$$

式中，l_1 为试样浸泡后的长度，mm；d_1 为试样浸泡后的厚度，mm；b_1 为试样浸泡后的宽度，mm。

2）切割面泡孔体积的校正详见 GB 8810—1988。若试样平均泡孔直径小于 0.50 mm，且试样体积不大于 500 cm^3，切割面泡孔体积校正系数可忽略不计。

3）当试样有明显的非均匀溶胀时，用此方法进行非均匀溶胀和切割面泡孔体积合并校正。

用一带有溢流口的圆筒容器，注满水至水从溢流口流出，当水面平稳后，在溢流口下方放一个有刻度的容器，收集溢流出的水，该容器体积不得小于 600 cm^3，测量精度为 ±0.5 cm^3（用称量法校正）。

从原试验容器中取出试样和网笼，待表面水淌干（约 2 min），小心地将试样和网笼浸入盛满水的容器，测量其排水体积 V_2，再用空网笼重复上述过程，测量排水体积 V_3。

非均匀容胀和切割面泡孔体积合并校正系数 S_1 为

$$S_1=\frac{V_2-V_3-V_0}{V_0} \tag{6.3-15}$$

式中，V_0 为试样初始体积，cm^3；V_2 为加试样的网笼排水体积，cm^3；V_3 为空网笼排水体积 cm^3。

1.8　纤维增强塑料吸水性试验方法

就纤维增强塑料（最常见的为玻璃纤维增强塑料，我国俗称为玻璃钢）的吸水性来说，其影响因素除基体塑料的吸水性外，尚有增强纤维的吸水性和材料结构中缺陷（微裂纹与空隙）的存在。例如，玻璃纤维由于具有巨大的表面积以及化学组成中亲水基团的存在，具有强大的吸水能力。事实证明，即使在玻纤表面被覆有能与其形成化学键或极强氢键的硅烷偶联剂，仍不能完全阻止水进入玻纤与树脂间的界面，而仅起到改善玻纤吸水性的作用。

玻璃钢吸水后引起重量，体积和物理性能变化的规律与塑料相似。因此，其吸水性试验方法也与塑料吸水性试验方法大致相同。

（1）标准方法

纤维增强塑料吸水性标准试验方法为 GB—1462—88《纤维增强塑料吸水性试验方法》。

（2）方法要点

1）试样尺寸及数量　试样尺寸见表 6.3-7。试样数量取每组 5 个。

表 6.3-7　纤维增强塑料吸水性试验试样尺寸

试样种类	尺寸/mm
模压件	圆片：$\phi(50\pm1)\times(3\pm0.2)$
	长条：$(120\pm1)\times(15\pm0.2)\times(10\pm0.2)$
	方块：$(50\pm1)\times(50\pm1)\times(4\pm0.2)$
板材	$(50\pm1)\times(50\pm1)\times(4\pm0.2)$或原厚
棒	直径≤50 时，取长 50±1
	直径＞50 时，应加工到 50±1 后再截取
管	外径≤50 时，取长 50±1
	外径±＞50 时，取长 50±1 管段，然后再截取边长 50±1 的弧段
型材	长 50±1，厚度可加工减小到 3±0.2

2）试验条件

① 水温 23℃或沸水温度，浸水时间（24±0.5）h（23℃）或（30±1）mm（沸水）。若条件不同需记录实际浸水时间和水温。

② 试样预处理按下列方法：（50±2）℃干燥（24±1）h 后放入干燥器内冷却至室温。

③ 试样称重精确至 1 mg。

3）试验步骤

将试样浸入蒸馏水中，表面不应附有气泡，试样相互间或容器壁不应接触。每平方厘米试样表面积所需的浸泡水数量至少应为 8 mL。

到规定时间后将试样从水中取出，用滤纸吸干表面，立即称重。整个过程应在 1 min 内完成。

试样再在与预处理相同的条件下干燥后称重。

4）计算　吸水量 W（mg），单位面积吸水量 W_s（mg/cm^2）

和吸水率 W_{PC}（%）按下列公式计算：

$$W = G_1 - G_2 \tag{6.3-16}$$

$$W_S = (G_1 - G_2)/S \tag{6.3-17}$$

$$W_{PC} = (G_1 - G_2)/G_2 \times 100 \text{ 或 } W_{PC} = (G_1 - G_2)/G_0 \times 100\% \tag{6.3-18}$$

式中，G_1 为试样浸水后的质量，mg；G_2 为试样浸水后，第二次干燥后的质量，mg；S 为试样的整个表面积，cm^2；G_0 为试样浸水前的质量，mg。

只有尺寸相同的试样，才有吸水性数据的可比性。

试验结果可以每组试样的算术平均值表示，取二位有效数字。

1.9 玻璃纤维增强塑料耐水性能测试

吸入玻璃纤维增强塑料内部的水对玻璃纤维和塑料都有腐蚀作用，特别对玻纤与塑料间界面的侵蚀作用尤为明显。这种侵蚀一旦发生，玻璃纤维增强塑料的力学性能将发生变化，其中尤以弯曲强度最为敏感，即一旦发生水对玻纤与树脂间界面的侵蚀，玻纤增强塑料的弯曲强度将明显下降。

通常采用测定玻璃纤维增强塑料浸水前后弯曲强度的变化来评定其耐水性。

1.9.1 标准方法

我国测定玻璃纤维增强塑料耐水性的标准方法为GB2575—89《玻璃纤维增强塑料耐水性试验方法》。

本标准适用于评定水对玻璃纤维增强塑料力学性能的影响，也适用于测定玻璃纤维增强塑料试样（不包括试样板或实物加工的试样）的湿态极限弯曲强度。

1.9.2 方法要点

(1) 浸泡件

浸泡件包括试样、试样板及实物。

(2) 试验条件

1) 试样的浸泡　介质为蒸馏水，水温为 (23±2)℃或(40±2)℃，仲裁试验水温应为 (23±2)℃，采用恒温水浴浸泡试样。

2) 试样板的浸泡

将试样板固定后放入无严重污染的江、河、湖和海中，或放入实际使用的水域中浸泡。注意试样板不要接触水底污泥，但应有足够深度，不致因水位变化而露出水面。

试样板固定有两种方法，可任选一种：

一种方法为将试样板用框架固定于浮船（一般为水泥船）上。框架材料可采用玻璃纤维增强塑料、包覆玻纤增强塑料的木材或涂防水漆的钢材。

另一种用钢材作框架，表面涂防水涂料。把试样板二端（不得超过取样部位）固定在框架上，试样板相互间不得接触，然后用钢丝绳将框架吊入水中。

3) 实物的浸泡　根据实际使用情况进行浸泡试验。当样板由实物所在地（江、河、湖和海）取回过程中，应模拟实物浸水状态放置。

(3) 浸泡试验步骤

1) 试样的浸泡试验步骤

① 按有关标准检查初始外观和测定初始力学性能。

② 将已清除表面灰尘和油污的试样浸泡在水中，试样相互间，试样与容器壁之间不得接触。

③ 评定玻璃纤维增强塑料耐水性能的试验时间为30天，对耐水性好的材料可适当延长试验时间。

④ 测定湿态极限弯曲强度时，试验周期为14天，每周期取一组试样进行测试，直至弯曲强度随时间变化率趋近零时结束。

⑤ 达到规定试验周期后，取出试样不经状态调节按有关标准在30 min内测试其性能。

2) 试样板的浸泡试验步骤

① 定期（每隔3～6个月）清理试样板，维护框架，观察试样板外观变化及编号有无脱落，如有脱落，应及时补齐。

② 试样板水浸泡的检测期龄一般不少于5年，可按下列期龄（年）取样：0.5，1，2，3，5，7，10，……。

③ 试样板取出后应随即加工测试，或先放在浸泡水的容器中，待加工时取出，加工后立即测试。试样板取出至测试完毕不得超过3 d。

3) 实物的浸泡试验步骤

① 除另有规定外，检测期龄同试样板。

② 试样取回后随即加工、测试，最长不超过3 d。当实物为单面浸水时，测试弯曲强度应使浸水面呈受压状态或按产品使用情况确定。

(4) 结果计算

1) 耐水性用力学性能保留率表示，计算取二位有效数字：

$$R_i = \frac{\overline{X_i}}{\overline{X_0}} \times 100 \tag{6.3-19}$$

式中，R_i 为经 i 试验期龄后，力学性能保留率，%；$\overline{X_0}$ 为初始力学性能算术平均值；$\overline{X_i}$ 经 i 期龄后每组浸泡件力学性能算术平均值。

2) 试样的湿态极限弯曲强度按下式检验后确定：

$$t = \frac{\overline{X_1} - \overline{X_2}}{\sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{N}}\sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \tag{6.3-20}$$

式中，t 为检验计算值；$\overline{X_1}$、$\overline{X_2}$ 分别为前一次与后一次的试样性能平均值；S_1、S_2 分别是前一次与后一次的试样性能标准差；n_1、n_2 分别是前一次与后一次的试样数量；$N = n_1 + n_2 - 2$。

若 $n_1 = n_2 = n$ 时，则上式可简化为

$$t = \frac{\overline{X_1} - \overline{X_2}}{\sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2}{n}}} \tag{6.3-21}$$

当 $t \leqslant t_{0.05}$（即显著性水平为5%，t 检验理论值可以从表6.3-8中查出），则此时的性能值即为湿态极限性能。

表6.3-8 显著性水平为5%t分布表

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$t_{0.05}$	12.71	4.30	3.18	2.78	2.57	2.45	2.37	2.31	2.26	2.23	2.20
N	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
$t_{0.05}$	2.18	2.16	2.15	2.13	2.12	2.11	2.10	2.09	2.09	2.08	2.07
N	23	24	25	26	27	28	29	30	40	60	120
$t_{0.05}$	2.07	2.06	2.06	2.06	2.05	2.05	2.04	2.04	2.02	2.00	1.98

1.10 玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验方法

为了在短时间内实验室评定玻璃纤维增强塑料在水介质中的稳定性或筛选玻璃纤维增强塑料，可采用加速试验方法。

1.10.1 标准方法

玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验标准方法为GB 10703—89《玻璃纤维增强塑料耐水性加速试验方法》。



1.10.2 方法要点

(1) 试样

试样制备、外观检查及测量精度按 GB 1446 的规定。每组试样数不少于5个。

(2) 试验条件

1) 浸泡试样用蒸馏水或去离子水。仲裁试验时，水的电阻率不得小于 500 Ω·m。

2) 试样应采用 (80±2)℃的水浸泡。耐温较好的材料可采用 (95±2)℃的水或沸水浸泡，耐温性较差的材料可采用 (60±2)℃的水浸泡。

3) 除另有规定，筛选试验时应采用蒸馏水中煮沸 2 h。

(3) 试验步骤

1) 按有关标准规定测试试样的初始力学性能。

2) 将已清除表面灰尘和油污的试样放入规定水温的水浴装置中，试样相互间、试样与容器及加热器之间不得接触。

3) 除另有规定，试样浸泡以 24 h 为一周期。试样应在水温达到规定值时放入，并开始计时。

4) 除另有规定，试样浸泡周期数一般如下：

环氧树脂基或酚醛树脂基玻璃纤维增强塑料的浸泡周期为 1，2，6。

不饱和聚酯树脂基玻璃纤维增强塑料的浸泡周期为 1/3，1/2，1，2，3，6。

5) 达到规定的试验周期后，检查试样外观、测量试样尺寸。按下列二种方法之一及有关标准的规定测试力学性能。

按 GB 1446 的规定进行试样状态调节后测试性能。

试样不需状态调节，从水浴中取出试样并放入室温蒸馏水或去离子水中冷却，水浸冷却时间不得少于 15 min。试样从水浴中取出后测试性能应在 30 min 内完毕。

(4) 结果计算

1) 按 GB 1446 规定计算每组试样的算术平均值和标准差。

2) 按下式计算力学性能保留率，取二位有效数字：

$$R_i = \frac{\overline{X_i}}{\overline{X_0}} \times 100 \qquad (6.3\text{-}22)$$

式中，R_i 为经 i 试验周期后力学性能保留率，%；$\overline{X_0}$ 为试样初始力学性能算术平均值；$\overline{X_i}$ 经 i 试验周期后每组试样力学性能算术平均值。

1.11 塑料耐液体化学介质性能测试

塑料受液体化学介质的作用可发生外观、重量、体积和物理性能（力学、热、光等性能）的变化。测试这些物理量的变化，可以判断和评定塑料在该液体化学介质中的稳定性。

1.11.1 标准方法

塑料耐液体化学药品（包括水）性能测定标准方法为 GB 11547—89《塑料耐液体化学药品（包括水）性能测试方法》。

该标准适用于塑料板、管、棒或厚度大于 0.1 mm 的片材，不适用于多孔塑料材料。

1.11.2 方法要点

(1) 性能变化的测定方法

对于试样质量、尺寸、外观和物理性能（力学、热、光等性能）的变化均应在浸泡后或浸泡干燥后立即测定。

(2) 试液

选用与塑料接触的液体作为试液。为了使试液对塑料性能产生的影响具有代表性，应尽可能用规定的化工产品或其混合液。

(3) 试验温度

浸泡温度一般规定为 (23±2)℃或 (70±2)℃。在特定条件下也可选用 0、20、27、40、55、85、100、125、150℃。当温度 $T \leqslant 105$℃时，允许偏差 ±2℃；当度 $T \geqslant 105$℃时，允许偏差 ±3℃。

对于周期长的试验，由于试样在 23℃空气中存放期间性能也可能发生变化，建议增加一组试样以供对比。

测量试样质量、尺寸或物理性能变化时的温度应为 (23±2)℃。

(4) 试验周期

试验周期规定如下：短期试验为 24 h；标准试验（主要指 23℃）为 1 周；长期试验为 16 周。

如欲测定试样物理量随浸泡时间变化的曲线，则可以从下面规定中选择合适的时间间隔：短期试验为 1、2、4、8、16、24、48、96、168h；标准试验为 2、4、8、16、26、52、78 周；长期试验为 1、2、3、4、5 年。

(5) 试样

试样的形状和尺寸根据塑料本身的形状（片材、棒等）、性质以及浸泡后的试验项目（质量、尺寸、物理性能）而定。

试样可直接成型，也可机械加工制备。机械加工时，表面必须精加工。

试样数量按测试性能的国家标准有关规定。没有规定时，每组试样至少 3 块。

(6) 状态调节

按 GB 2918 进行状态调节。

(7) 操作步骤

1) 试液的用量　按试样总表面积计算，每平方厘米至少需试液 8 mL。但对萃取物含量很低的塑料，如硬质聚氯乙烯和聚烯烃材料，其试液用量可相应减少。

2) 试样的浸泡　每组试样放在规定的容器中，并完全浸没在试液里。当试液密度大于试样密度时，则需在试样上系一重物。相同成分的试样可放于同一容器中。试样表面不允许相互接触，也不允许与容器及所系重物明显接触。

试验过程中，每 24 h 应至少搅动试液一次。试验时间超过 7 天时，每隔 7 天应更换等量新配试液。对不稳的试液（如次氯酸钠），更换次数应增加。易受光线影响的试液，应在规定的光照条件下进行试验。在某些情况下（如试液有氧化危险时）应规定试样上方试液的高度。

3) 冲洗和擦拭　浸泡周期终了时，试样温度如需调到室温，可立即将其移入新配的室温试液中放置 15～30 min。

将试样从试液中移出，选用对试样没有影响且与试液能混溶的液体冲洗，再用滤纸或无绒棉布擦拭。试样浸在室温易挥发溶剂中，如丙醇或乙醇，则不需冲洗、擦拭。

(8) 试验结果的表示方法

1) 数字表示　记录浸泡前、后的测定结果，计算浸泡后性能值（K_2）对浸泡前性能值（K_1）的百分率（质量变化除外），即

$$(K_2/K_1) \times 100\% \qquad (6.3\text{-}23)$$

2) 图线表示　以测得的性能值（含初始值）或性能值的差值为纵坐标，试验周期 t 为横坐标，如需缩短时间坐标，则可用 $\sqrt{t}$ 或 lg$t$ 为横坐标，绘制性能-时间曲线。

(9) 质量及其尺寸和外观变化的测定

质量、尺寸和外观变化可用同一块试样测定。

1) 试样

① 模塑材料　直径 (50±1) mm，厚 (3±0.2) mm 的圆片或 50 mm×50 mm×4 mm 的方片。

② 挤出材料　直径 (50±10) mm，厚 (3±0.2) mm 的圆片或 50 mm×50 mm×4 mm 的方片。可从挤出板材上切割制成。

③ 片材和板材　从片材或板材上机械加工制成边长为（50±1）mm的方片试样，当厚度小于或等于25 mm时，取原厚度；大于25 mm时，试样应单面加工到25 mm。

④ 管和棒　外径小于或等于50 mm的管材，应垂直于轴线切取长为（50±1）mm的段为试样；外径大于50 mm的管材，先垂直于轴线切取长为（50±1）mm的一段，然后通过轴线切取两个平面，使外侧弧线长为（50±1）mm，作为试样。

直径小于或等于50 mm的棒材，应垂直于轴线切取长为（50±1）mm的一段为试样；直径大于50 mm的棒材，先垂直于轴线切取长（50±1）mm的一段，再将直径机械加工成（50±1）mm，作为试样。

⑤ 异型材：切取长（50±1）mm的一段，可直接作为试样或经机械加工后作为试样，即减小型材一个或几个截面尺寸，尤其厚度应尽量接近（3±0.2）mm。

2）质量变化的测定

① 操作步骤　按1.11.2节第（7）条操作步骤进行。

浸泡后立即称重。从试液中取出试样，经冲洗和擦拭立即称重。如试液在室温是易挥发的，试样暴露在空气中的时间应不超过30 s。

浸泡干燥后立即称重。从试液中取出试样，经冲洗和擦拭，然后放入烘箱，干燥到恒重后立即称重。

浸泡干燥并经状态调节后称重。

② 试验结果的计算和表示

方法a（单位面积的质量变化）：

$$\frac{(m_2-m_1)}{A} \text{或} \frac{(m_3-m_1)}{A} \tag{6.3-24}$$

方法b（质量变化百分率）：

$$\frac{m_2-m_1}{m_1}\times 100\% \text{或} \frac{(m_3-m_1)}{m_1}\times 100\% \tag{6.3-25}$$

式中，m_1为试样初始质量，mg；m_2为试样浸泡后质量，mg；m_3为试样浸泡干燥和再行状态调节后质量，mg；A为试样初始总表面积，mm^2。

计算每组试样试验结果的算术平均值$\bar{x}$。如有需要，计算标准偏差S。

测定试样质量随时间变化时，应绘制质量——时间曲线。

3）尺寸变化的测定

① 操作步骤

(a) 初始尺寸的测定

a）圆片试样　在圆片试样相互垂直的直径上做四个测量点记号，测量点离试样边缘至少10 mm。测量试样直径，精确到0.1 mm。在记号位置测量试样厚度，精确到0.01 mm。记录测量结果并计算其平均值。

b）方片试样　在方片试样上做四个测量点记号，测量点距试样边缘至少10 mm。测量试样四条边长，精确到0.1 mm。在记号位置测量试样厚度，精确到0.01 mm。记录测量结果并计算其平均值。

c）棒和型材　在棒或型材上做四个测量点记号。测量试样长度，精确到0.1 mm。在记号位置测量试样直径或厚度，精确到0.01 mm。记录测量结果并计算其平均值。

管材：在管材上做测量点记号，测量试样长度和外径，精确到0.1 mm。在记号位置测量试样壁厚，精确到0.01 mm。记录测量结果并计算其平均值。

(b) 按1.11.2节第（7）条操作步骤浸泡试样。试样经浸泡试验后的尺寸测定可以如下三种方法：

浸泡后立即测定。从试液中取出试样，经冲洗和擦拭，在原记号位置上测量试样尺寸，记录并计算其平均值。

浸泡干燥后立即测定。从试液中取出试样，放入规定温度的烘箱中，干燥到恒重，在原记号位置测量试样尺寸，记录并计算其平均值。

浸泡干燥后测定。从试液中取出试样，干燥至恒重后，按GB 2918重新进行状态调节，再在原记号位置上测量试样尺寸，记录并计算其平均值。

② 试验结果的计算和表示

记录初始尺寸和最终尺寸，计算试样最终尺寸对初始尺寸的百分率。

计算每组试样试验结果的算术平均值（$\bar{x}$）。如有需要，计算标准偏差（S）。

做试样尺寸随浸泡时间变化试验时，应绘制尺寸-浸泡时间曲线。

4）外观变化的检查

检查试样外观变化时，必须备有未经浸泡的空白试样作为对比。

① 操作步骤　当进行其他项目试验兼测外观变化时，按该试验项目步骤操作。

如果专测外观变化，则按1.11.2节有关规定操作。

一般采用目测检查，必要时可用放大镜，与空白试样进行比较，按以下几个方面记录样品外观上的变化：

a）颜色；b）透明性；c）光泽；d）裂纹和裂缝的扩展；e）气泡、小坑和其他类似缺陷的扩展；f）材料表面存在易擦掉的物质；g）材料表面发黏；h）分层、翘曲或其他变形；i）部分溶解。

② 试验结果的表示　用下列符号表示试验结果，分别记录试样经浸泡擦拭后的结果以及经干燥和状态调节后的结果。

O表示无变化；F表示轻微变化；M表示中等变化；L表示严重变化。

5）物理性能变化的测定

可测定力学、电、热、光等性能变化。

① 试样　试样的的形状、尺寸、制备和数量均按有关性能测试国家标准的规定。

如允许试样有几种尺寸，建议选择厚度接近4 mm的。

某些性能对试样中的内应力非常敏感，故为了评价最终产品性能，建议直接从产品上裁取试样。

对需要更换试样的试验（尤其是破坏性试验），应多备一些空白试样。

② 操作步骤　按GB 2918规定进行试样状态调节。

按有关国家标准规定，测定试样物理性能初始值。

按1.11.2节中操作步骤进行试样浸泡。

试样经浸泡试验后的物理性能测定可以如下三种方法：

a）浸泡后立即测定。从试液中取出试样，经冲洗和擦拭，再按有关国标的规定立即测定试样的物理性能。如所用试液在室温是易挥发的，则试样取出后应在2～3 mm内测定其性能。

b）浸泡干燥后立即测定。从试液中取出试样，经冲洗和擦拭，再在规定温度的烘箱中干燥至恒重，然后按有关国标的规定，测定试样的物理性能。

c）浸泡干燥后测定。从试液中取出试样，经冲洗和擦拭，将试样放入规定温度的烘箱中干燥至恒重，冷却试样并对试样重新进行状态调节。再按有关国标规定，测定试样的物理性能。

③ 试验结果的计算和表示　计算试样初始物理性能平均值（V_1）、试样浸泡后的物理性能平均值（V_2）或试样浸泡干燥和再行状态调节后的物理性能平均值（V_3）。

试样物理性能保留率按下式计算：

$$\frac{V_2}{V_1}\times 100\% \text{ 或 } \frac{V_3}{V_1}\times 100\% \tag{6.3-26}$$

如有需要，计算其标准偏差（S）。

做试样物性随时间变化试验时，应绘制性能-浸泡时间曲线。

推荐浸泡用化学试剂如表6.3-9。



表 6.3-9　塑料耐液体化学药品性能测定推荐浸泡用化学试剂

试液	浓度/%	试液	浓度/%	试液	浓度/%
乙酸	99.5，5	乙酸乙酯	100	苯酚	5
丙酮	100	正庚烷	100	碳酸钠	20，2
氢氧化铵	25，10	盐酸	36，10	氯化钠	10
苯胺	100	氢氟酸	40	氢氧化钠	40
铬酸	40（以 CrO_2 表示）	过氧化氢	30，3	次氯酸钠	10
柠檬酸	10	乳酸	10	硫酸	98，75，30，3
乙醚	100	甲醇	100	甲苯	100
蒸馏水		硝酸	70，40，10	2，2，4－三甲基戊烷	100
乙醇	100，50	油酸	100		

1.12　塑料耐油性能的测试

1.12.1　标准方法

塑料耐油性试验标准方法为我国化学工业部部标准 HG 2-146—65《塑料耐油性试验方法》。

1.12.2　方法要点

本方法是将试样浸入油中，在一定温度下经过一定时间后，测定试样的吸油率或拉伸强度残率，伸长残率。

（1）试验样品

1）试样制备按产品标准规定

2）试样应平整、无裂纹、剥层等缺陷。

3）试样尺寸

① 压制、压铸、成型材料：直径（50±1）mm，厚（3±0.2）mm。

② 硬板、片、层压材料：50×（50±1）mm，原厚。

③ 软塑料：按 GB 1040—70 规定的拉伸强度试验用试样尺寸。

4）每组试样硬塑料为了 3 个，软塑料为 10 个（浸泡前后各用 5 个）。

（2）试验步骤

1）试样在（50±2）℃下干燥 24 h，或按产品标准规定处理。

2）干燥处理过的试样放入无水氯化钙干燥器中冷却至室温，而后称重至 0.000 5 g。

3）将称过重的试样浸入 SYB 1351—77 变压器油中（试样应全部浸入，不允许表面附有气泡和相互接触），放在（20±5）℃下经 24 h 后取出，用滤纸擦干表面，称其重量，在 1 min 内称量完毕。

4）软塑料在称量后，再在（20±2）℃下放置 16 h，与未浸油之试样同时测定拉伸强度和伸长率。

试验需注意如下三点：

1）拉伸强度试验按 GB 1040 进行；

2）油类品种、规格、浸油时间、温度，可根据产品标准规定。

3）如采用挥发性油类，需用称量瓶进行称量。

（3）试验结果

1）吸油率 D（%）按下式计算：

$$D=\frac{G_2-G_1}{G_1}\times 100\% \tag{6.3-27}$$

式中，G_2 为浸油后试样的重量，g；G_1 为浸油前试样原重，g。

2）拉伸强度残率（%）和伸长残率（%）按下式计算：

$$拉伸强度残率=\frac{浸油后拉伸强度值}{浸油前拉伸强度值}\times 100\% \tag{6.3-28}$$

$$伸长残率=\frac{浸油后伸长率}{浸油前伸长率}\times 100\% \tag{6.3-29}$$

1.13　玻璃纤维增强塑料用不饱和聚酯树脂耐碱性能测试

目前，不饱和聚酯玻璃钢作为化工防腐蚀材料已广泛地在国民经济各部门得到应用。因此，不饱和聚酯树脂的耐腐蚀性能也受到防腐蚀工作者的普遍重视。不饱和聚酯树脂中的酯基最易受到碱的侵蚀，使树脂浇铸体发生由表及里的溶胀、开裂以致破碎。测定不饱和聚酯树脂浇铸体的耐碱性可作为选择其作为化工防腐蚀材料的主要依据。

1.13.1　标准方法

本项测试的标准方法为 GB 7194《不饱和聚酯树脂浇铸体耐碱性测定方法》。

1.13.2　方法要点

（1）试样

1）试样尺寸为 80 mm×15 mm，厚度为 3～6 mm。

2）试样表面要求平整、光滑、无气泡、无缺陷。

3）每组试样不少于 3 个。

（2）试验条件

1）试验介质　10%氢氧化钠溶液，也可按需要采用其他浓度的氢氧化钠溶液。

2）试验温度　沸腾温度或按需要选择。

3）试验期龄　煮沸试验的期龄为 10，50，100 h 或按需要选择。

（3）操作步骤

1）将 500 mL 氢氧化钠溶液和少量沸石放入加热回流装置煮沸或保持所需温度。

2）将准备好的一组试样小心放入烧瓶内，并保持瓶内溶液微沸或保持所需温度，同时记录时间。注意试样在烧瓶中不得重叠。

3）按期龄取出试样，用清水冲洗表面，用纱布或滤纸吸干表面水分，观察外观、称重、测试性能并作记录。

4）将试样置于 100℃烘箱内干燥 2 h，取出，再次观察外观、称重、测试性能并作记录。

（4）试验结果和计算

1）观察试样外观有无龟裂、光泽变化、裂纹、发粘以及其他异常，并由此来判断其耐碱性。

2）试样物理性能变化率和保留率

① 试样物理性能变化率按式（6.3-20）计算。

$$物理性能变化率=\frac{M_2-M_1}{M_1}\times 100\% \tag{6.3-30}$$

② 试样物理性能保留率按式（6.3-31）计算。

$$物理性能保留率 = \frac{M_2}{M_1} \times 100\% \qquad (6.3\text{-}31)$$

式中，M_1 为试样试验前物理性能测定值；M_2 为试样试验后物理性能测定值。

1.14 玻璃纤维增强塑料耐化学药品性能测定

玻璃纤维增强塑料受湿热或化学药品作用可发生一系列物理或化学变化，从而引起材料外观、硬度、弯曲强度等一系列物理性能的改变。目前玻璃纤维增强塑料已广泛地应用于化工防腐蚀领域，测定玻璃纤维增强塑料的耐化学药品性能对于化工防腐蚀工程正确选材将具有重要参考价值。

1.14.1 标准方法

本项测定的标准方法为 GB 3857《玻璃纤维增强热固性塑料耐化学药品性能试验方法》。

1.14.2 方法要点

本方法通过定期静态浸泡试验测定玻璃纤维增强热固性塑料板材的耐化学药品性。

测试项目：

1）试样外观；

2）试验介质外观；

3）巴氏硬度；

4）抗弯强度。

需要时也可增加其他物理性能，如重量和弯曲模量等项目的测定。

（1）试样

1）试样要求

① 试样表面应平整、均匀、有光泽，目测无气泡和露丝。

② 试样长宽尺寸为 130 mm × 130 mm，厚度为（3.2 ± 0.2）mm；也可选用长宽尺寸为 80 mm × 15 mm，厚度为（3.2 ± 0.2）mm 的试样。但仲裁试验应采用前一种试样，并对切割面、刻痕和悬挂孔采用与板材相同的树脂封边。测量精度应符合 GB 1446《纤维增强塑料性能试验方法总则》第 4 章要求。

③ 同批同品种的试样，必须采用相同的制备工艺。

2）试样制备

① 制备尺寸为 300 mm × 300 mm × 3.2 mm 的玻璃纤维增强塑料板材。

② 按 GB 1446 第 1 章规定从符合要求的板材中部切割 130 mm × 130 mm 试样 4 块，并在边缘刻痕编号。

③ 试样边缘钻悬挂孔时，孔壁必须用砂纸磨光。

3）试样总数

试样总数按式（6.3-32）计算。

$$N = n \times S \times T \times I + n \qquad (6.3\text{-}32)$$

式中，N 为试样总数；n 为单项试验试样数；S 为试验介质种类数；T 为试验温度组数；I 为试验期龄数。

（2）试验条件

1）试验介质　由试剂级或工业级化学药品加蒸馏水或去离子水配制而成，亦可按技术要求选用其他介质。

2）试验温度　常温（10 ~ 35℃）、80℃或按技术要求选择其他温度。

3）试验期龄　常温：1、15、30、90、180、360 天；加温：1、3、7、14、21、28 天。

（3）试验步骤

1）试样按 GB 1446—83 进行状态调节；

2）记录试样外观和试验介质外观；

3）按有关规定测定试样巴氏硬度和弯曲强度；

4）将试样浸没在试验介质中，试样之间和试样与容器壁之间不得接触。

5）对常温试验，当试样浸入试验介质时，即作为试验开始时间；对加温试验，试样浸入试验介质后立即加温，当介质温度达到试验温度时，作为试验开始时间。然后按期龄取样，并按下列步骤操作：

① 记录试样和介质的外观变化

② 将试样用自来水冲洗表面，再用滤纸吸干表面水分，在常温、常湿（相对湿度 45% ~ 75%）下存放 30 min，接着测定巴氏硬度（或重量），测定部位应在离试样边缘约 25 mm 处，以免影响弯曲强度测定。

③ 按有关规定在 130 mm × 130 mm 试样中部，加工弯曲强度试样 5 根，封装在塑料袋中，并在 48 h 内测试。每次取样到性能测定的时间应保持一致。

④ 试验中如发现试样分层、起泡等严重破坏现象，则该试验中止，并记录终止时间。

⑤ 介质需定期更换。常温试验按 30、90、180 天更换，加温试验按 7、14、21 天更换。

对易挥发或不稳定试验介质需增加更换次数，以保持试验介质的浓度和组成。

（4）计算

1）巴氏硬度的变化

将各期龄的巴氏硬度值对期龄（天）制成表或曲线图。

2）弯曲强度变化

按下式计算各期龄的弯曲强度变化百分率 $\Delta\sigma_f$，取三位有效数字。

$$\Delta\sigma_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\sigma_{f1}} \times 100\% \qquad (6.3\text{-}33)$$

式中，σ_{f1} 为试验前弯曲强度，MPa；σ_{f2} 为试验后弯曲强度，MPa。

将各期龄的弯曲强度变化百分率对期龄（天）制成表或曲线图。

如需测定重量、弯曲弹性模量等其他物理量，也按上述计算式，算出相应的变化百分率，并对期龄（天）制成表或曲线图。

表 6.3-10 为试验介质选用表。

表 6.3-10　玻璃纤维增强热固性塑料耐化学药品性能试验介质选用表

（1）基本试验介质

序号	介质	浓度	序号	介质	浓度
a	硫酸	30%	f	氨水	10%
b	硝酸	5%	g	苯	
c	盐酸	5%	h	蒸馏水	
d	氢氧化钠	10%	i	丙酮	
e	碳酸钠	饱和溶液			

（2）增选试验介质

序号	介质	浓度	序号	介质	浓度
a	铬酸	20%	i	甲苯	
b	乙酸	20%	j	乙酸乙酯	
c	磷酸	85%	k	氯化钠	饱和溶液
d	草酸	饱和溶液	l	甲醛	37.5%
e	氢氧化钠	40%	m	硝酸	30%
f	双氧水	5%	n	盐酸	20%
g	乙醇	95%（工业级）	o	次氯酸钠	5%
h	汽油	120 号	p	氯苯	

注：根据技术要求，可再增选其他介质进行试验。



1.15 玻璃纤维增强塑料耐湿热性能测试

1.15.1 标准方法

本项测试的标准方法为 GB 2574《玻璃纤维增强塑料湿热试验方法》。

1.15.2 方法要点

（1）试样

1）试样制备、外观检查及测量精度按 GB 1446 的规定。

2）试样尺寸根据所测的力学性能，按国标规定确定。

3）试样组数根据试验要求确定，每组试样不少于 5 根。

4）试样应具有同批性，并应随机取样、分组。

（2）试验箱

1）箱内温、湿度应由装在箱内工作空间的传感器加以监测和控制。

2）在 1.5 ~ 2.5 h 内，温度变化范围应在（25 ± 2）~（60 ± 2）℃之间。

3）在温度不变或温度上升期间，相对湿度应保持在（93 ± 3）%，在降温期间应保持在 80% ~ 96%。

4）箱内工作室空间各处温、湿度必须均匀，且尽量与传感器紧邻处的条件相近。箱内空气必须连续搅动，试样周围空气层内任一部位的空气流速应保持在 0.5 ~ 1.0 m/s。

5）试验箱在调节过程中，不得对试样产生热辐射影响。

6）箱壁和箱顶上的冷凝水应不断排去，不允许滴在试样上。未经纯化处理的冷凝水不得再使用。

7）用蒸馏水或去离子水调节箱内湿度。仲裁试验时，水的电阻率不得小于 500 Ω·m。

8）湿球系统也应用于蒸馏水或去离子水。每次试验前应更换湿球纱布，但纱布使用期不得超过 30 d。

（3）试验条件

除另有规定外，可选用下列二种试验条件之一。

1）恒定湿热试验

温度（60 ± 2）℃；相对湿度（93 ± 3）%；以 24 h 为一试验周期。时间应从试验箱内的温湿度均达到规定值时起算。

2）交变湿热试验

① 升温阶段　在 1.5 ~ 2.5 h 内，箱温应从（25 ± 2）℃连续均匀升到（60 ± 2）℃；相对湿度除最后 15 min 内可不低于 90% 外，其余时间均应不低于 95%，在此阶段试样表面应出现凝露。

② 高温高湿阶段　箱内温度应保持在（60 ± 2）℃，相对湿度除初始和最后 15 min 内可在 90% ~ 100% 外，其余时间均为（93 ± 3）%，从循环开始算起直到（12 ± 0.5）h 为止（①、②两阶段总时间为 12 h ± 0.5 h）。

③ 降温阶段　在 1.5 ~ 2.5 h 内箱温应从（60 ± 2）℃连续均匀降到（25 ± 2）℃；相对湿度除初始 15 min 内可不低于 90% 外，其余时间均应不低于 95%。

④ 低温高湿阶段　箱温应保持在（25 ± 2）℃，相对湿度不低于 95%，直到 24 h 循环结束（③、④两阶段总时间为12 h ± 0.5 h）。

起算时间应从试验箱内的温度达到低温值（25℃ ± 2℃）随后开始上升时算起。

（4）试验步骤

1）按国标测试试样的初始力学性能。

2）将已清除表面灰尘和油污的试样放入箱内，试样相互间、试样与箱壁之间不得接触，在仲裁试验时，试样与箱壁、箱底和箱顶的距离应不少于 15 cm。

3）进行恒定湿热或交变湿热试验。

4）在试验过程中，取放试样时，开启箱门的时间应尽可能短暂，以防止试样上凝结水珠。

5）除另有规定外，试验周期一般应从下列周期中选取：1，2，6，14，21，28 d。

6）达到规定试验周期后，检查试样外观，测量试样尺寸，按下列二种方法之一及有关标准的规定测试力学性能。

① 按 GB 1446 规定进行试样状态调节后测试性能。

② 试样不需状态调节，从箱中取出放在密闭容器中冷却到室温后进行性能测试。试样从箱中取出后应在 30 min 内测试完毕。

（5）结果计算

1）按 GB 1446 第 6 章计算每组试样的算术平均值和标准差。

2）按下式计算力学性能保留率，取二位有效数字：

$$R_i = \frac{\overline{x_i}}{x_0} \times 100 \quad (6.3\text{-}34)$$

式中，R_i 为经 i 试验周期后力学性能保留率，%；$\overline{x_0}$ 试样初始力学性能算术平均值；$\overline{x_i}$ 经 i 试验周期后每组试样力学性能算术平均值。

2 橡胶、涂料漆膜耐腐蚀性能测试

2.1 橡胶耐介质性能试验

耐介质性能试验是将试样浸人规定的液体介质中，在规定的温度下经过一定时间测量试样体积、质量及各种性能的变化。

由于耐介质试验对考核橡胶制品有着极其重要的作用，所以许多国家都已制订了国家标准，如英国标准 BS 903A16—75，美国材料协会标准 ASTM D471—79，日本标准 JIS K6301—74，联邦德国标准 DIN 53521—79，苏联标准 ГОСТ 9.030—74、中国标准 GB 1690—92 以及国际标准 ISO 1817—85。各国标准从方法的试验原理、试验步骤到计算公式都基本相同，只是各国标准中所测试的项目有些不同。

介质对橡胶的作用通常会引起介质被橡胶吸收；可溶组分从橡胶中抽出；与橡胶发生化学反应，吸收量通常要大于抽出量，因而最终是体积增加，称为溶胀。吸收介质能显著改变橡胶的物理和化学性质，从而使拉伸强度、扯断伸长率和硬度等发生变化，所以测量橡胶在介质中浸渍后的这些性能是非常重要的。由于可溶性组分，尤其是增塑剂和防老剂的抽出，同样能改变橡胶在介质干燥后所表现出来的物理性能和耐介质性能，所以测定橡胶经过浸渍干燥后的物理性能也是非常重要的。

在耐介质试验过程中，不同的胶料由于分子组成、分子量、极性、链的柔韧性、对称性、结晶度、支链及交联结构等不同，在同种介质中溶胀程度也不同。在不同的介质中溶胀程度基本遵循同性相容的原理。例如极性橡胶（如丁腈橡胶）在极性的介质中（乙酸乙酯）则溶胀程度就大，而在非极性介质中（烃类、汽油）溶胀就小。

温度、时间、矿物油中的芳香烃含量也影响橡胶耐介质性能试验的结果。

2.2 硫化橡胶耐液体试验方法

橡胶耐液体试验是在耐介质试验方法中普遍采用的方法。大体包括石油基的各种烃类油品、有机溶剂等，还有酯类合成油品以及无机酸、碱、盐等化学药品。而耐蒸汽、气体、黏性介质等则数量较少，而且在国内外这种较成熟的标准试验方法也不多，它们还常要借鉴耐液体试验方法。

2.2.1 标准方法

本项测试的标准方法是 GB/T 1690—1992《硫化橡胶耐液体试验方法》。

2.2.2 方法要点

（1）试验液体

1）应优先使用 1 号、2 号、3 号标准油，其性能应符合表 6.3-11 的规定。

表 6.3-11 1号、2号、3号标准油性能

项目		指标			试验方法
		1号油	2号油	3号油	
苯胺点/℃		124±1	93±3	70±1	GB 262
运动黏度/$10^{-6}m^2 \cdot s^{-1}$		20±1①	20±1①	33±1②	GB 265
闪点（最低）/℃		240	240	160	GB 267
密度/（g/cm^3）	15℃时	0.886±0.002	0.933 5±0.065	0.921 3±0.006 0	GB 1884
	20℃时	0.882±0.002	0.930 0±0.006 5	0.918 1±0.006 0	
折光指数，（n^{20}_D）		1.486 0±0.005	1.486 0±0.005	1.513 0±0.005	
最大硫含量/%		0.3	0.3	0.3	GB 388

① 在99℃时测量；
② 在37.8℃时测量。

2）使用商品油时，由于其组分不稳定，因此应采用已知耐液体性能的试样做对比试验，并尽量采用定点供应的商品油。

3）使用其他液体配制成的混合试验液体各组分的浓度见表6.3-12。

表 6.3-12 混合试验液体组成

液体	组分	含量(体积分数)/%
A	2，2，4-三甲基戊烷（异辛烷）	100
B	2，2，4-三甲基戊烷（异辛烷） 甲苯	70 30
C	2，2，4-三甲基戊烷（异辛烷） 甲苯	50 50
D	2，2，4-三甲基戊烷（异辛烷） 甲苯	60 40
E	甲苯	100
F	直链烷烃（C_{12}～C_{18}） 1-甲基萘	80 20
G	2，2，4-三甲基戊烷 甲苯 二异丁烯 乙醇	30 50 15 5
H	2，2，4-三甲基戊烷 甲苯 二异丁烯 乙醇 甲醇 水	25.35① 42.25 12.68 4.22 15.00 0.50
I	2，2，4-三甲基戊烷 甲苯 乙醇 甲醇	45 45 7 3
J	2，2，4-三甲基戊烷 甲苯 甲醇	42.5 42.5 15

① 相当于液体G的84.5%（体积分数）。

4）模拟液体

① 101液体 由99.5%（m/m）的双-2-乙基己基癸二酸酯和0.5%（m/m）的吩噻嗪组成的混合物，用以模拟合成的二酯型润滑油。

② 102液体 由95%（m/m）的1号标准油与5%的烃类化合物油添加剂组成的混合物。添加剂中含有29.5%～33%的硫、1.5%～2%的磷和0.7%的氮，用来模拟某种高液压油。

③ 103液体 此种液体为三-n-丁基磷酸盐，用来模拟在飞机上使用的磷酸脂液压油。

（2）试验液体浸泡试样的温度和时间

1）温度 可根据硫化橡胶或制品的技术要求选用以下一个或几个浸泡温度（单位为℃）：

－70±1，－55±1，－40±1，－25±1，－10±1，0±1；
20±2，23±2，27±2；
40±1，55±1，70±1，85±1，100±1；
120±2，125±2，150±2，175±2，200±2，225±2，250±2。

2）浸泡试验周期 可选用以下一个或几个浸泡周期（单位为h）：22±0.25，48±0.5，72±1，96±1，120±2，7d±2，7d的倍数±2。

（3）体积、质量变化的测定

1）试验装置和仪器

① 根据浸泡试验的温度和试验液体的挥发性确定所使用的试验装置。当浸泡温度明显低于该试验液体的沸点时，试验装置应使用具有盖子的金属容器或玻璃器皿，其容积应能盛下所规定的试验液体的体积，以使试样完全浸泡在试验液体中。当浸泡试验温度接近该试验液体的沸点时，试验装置应为能严实密封的金属容器，使试验液体的蒸发减少到最小的程度。

② 用于称量试样的天平应精确到1 mg。

2）试样的制备 硫化橡胶的试样其长、宽各为（25.0±0.1）mm、厚度为（2.0±0.2）mm。

制品试样可根据制品的具体情况制备。一组试验中每个试样的形状和大小及取样部位要求尽量一致，试样的体积应在1～3 cm^3 范围内，厚度大于2.2 mm的应处理到（2.0±0.2）mm。

3）试验步骤

① 在空气中称量每个试样的质量，精确到1 mg。然后在蒸馏水中称量每个试样的质量。在蒸馏水中称量时，应注意排除试样表面上的气泡。如果试样的密度小于水的密度时，就应挂上坠子，确保试样称量时完全浸没在水中，再单独称量坠子在蒸馏水中的质量。

② 将试样悬挂在盛有试验液体（表6.3-12）的试验装置内，试验液体的体积不得少于试样总体积的15倍，每片试样之间和试样与装置壁之间不得接触，试验液体只限用一



次。试验过程中应使橡胶试样避光。不同胶料的试样不得同时在同一装置中进行浸泡试验。如果试样的密度小于试验液体的密度时就应准备能使试样完全浸没于试验液体之中的工具。

③ 浸泡试验达到试验周期后的处理　室温浸泡试验时，若试验液体是易挥发性的，试样从试验液体中取出，用滤纸擦去试样表面上的液体 30 s 后迅速放入培养皿中，放置 3 min，并在 30 s 内称量试样。

室温浸泡试验时，若试验液体是非挥发性的，试样从液体中取出用汽油（试验液体是油）或水（试验液体溶于水的）或其他液体洗涤 30 s 后，用滤纸擦去试样表面上的液体并在室温下调节 30 min，称量试样。高温或低温浸泡试验时，则应先从高温或低温环境中取出盛有试样的密封装置在室温下放置 30 ~ 40 min。

将调节后的试样立即在空气中称量，精确到 1 mg，然后在蒸馏水中称量。只做质量变化，则试样不需在蒸馏水中称量。如果进行连续试验，可将称量后的试样立即浸入原试验液体并放回原环境中。

4）结果表示

① 按式（6.3-35）、式（6.3-36）分别计算试样体积变化百分率 ΔV（%）和质量百分变化率 Δm（%）。

$$\Delta V(\%) = \frac{(m_3 - m_4 + m_5) - (m_1 - m_2 + m_5)}{m_1 - m_2 + m_5} \times 100\% \qquad (6.3.35)$$

$$\Delta m\ (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_1} \times 100\% \qquad (6.3\text{-}36)$$

式中，m_1 为浸泡前试样在空气中的质量，g；m_2 为浸泡前试样在蒸馏水中的质量，g；m_3 为浸泡后试样在空气中的质量，g；m_4 为浸泡后试样在蒸馏水中的质量，g；m_5 为坠子在蒸馏水中的质量，g。

取三个试样试验结果的平均值作为试验结果。

② 如果试验液体（水除外）容易和水混合或与水起反应，则采用在水中称量试样的方法计算试样体积变化的百分率就不适用了。若这种试验液体在室温下不太黏或不易挥发，就可以在该试验液体中称量试样浸泡前的质量，并在新配制的同样的试验液体中称量试样浸泡后的质量和坠子的质量。并按式（6.3-37）计算试样的体积变化百分率：

$$\Delta V\ (\%) = \frac{(m_3 - m_4 + m_5) - (m_1 - m_2 + m_5)}{m_1 - m_2 + m_5} \times 100\% \qquad (6.3\text{-}37)$$

式中，m_1 为浸泡前试样在空气中的质量，g；m_2 为浸泡前试样在试验液体中的质量，g；m_3 为浸泡后试样在空气中的质量，g；m_4 为浸泡后试样在新配制的试验液体中的质量，g；m_5 为坠子在新配制的试验液体中质量，g。

取三个试样试验结果的平均值作为试验结果。

③ 如果试验液体（水除外）既容易和水混合或与水起反应，并在室温下又有一定的粘度或易挥发性的，则②的称量方法不适用，需采用在水中称量的方法，但要省去试样浸泡后在水中称量的这一步骤，并按式（6.3-38）计算试样体积变化的百分率：

$$\Delta V\ (\%) = \frac{m_3 - m_1}{\rho\ (m_1 - m_2 + m_5)} \times 100\% \qquad (6.3\text{-}38)$$

式中，m_1 为浸泡前试样在空气中的质量，g；m_2 为浸泡前试样在蒸馏水中的质量，g；m_3 为浸泡后试样在空气中的质量，g；m_5 为坠子在蒸馏水中质量，g；ρ 为试验液体在试验温度下的密度，g/cm^3。

如果试验液体是混合物时，式（6.3-38）计算的试验结果是近似的。因为被试样吸收的液体的密度与试验液体的密度不同。同样，从试样中抽出的任何一种物质的密度与试验液体的密度也不一定相同。

（4）尺寸变化的测定

1）长度宽度和厚度的测量

① 试验装置与仪器

a）试样的浸泡装置同“体积、质量变化的测定”的规定。

b）测量试样的厚度计，其刻度分度为 0.1 mm、测量面约为 100 mm^2 的椭圆形。测量时，厚度计对试样施加约2 kPa 的压力。

c）测量试样长、宽的仪器，应对试样无接触力。最好使用光学测量仪器。

② 试样的制备　硫化橡胶的试样，其长为（50.0 ± 0.5）mm、宽为（25.0 ± 0.5）mm、厚为（2.0 ± 0.2）mm 的长方体，侧面应裁切整齐，与上下表面成直角。若已知压延方向，则应沿平行于压延方向裁切试样。

从制品上裁切的试样，可包括薄于 1.8 mm 的试样，但厚于 2.2 mm 的试样一定要处理到（2.0 ± 0.2）mm。

③ 试验步骤　沿试样的中心线分别测量试样的长度和宽度（精确到 0.01 mm），取上下表面两次测量结果的平均值。用厚度计在试样的四个不同位置测量厚度（精确到 0.01 mm）取其平均值。

测量后的试样按“体积、质量变化的测定”中的规定进行。

浸泡达到试验周期后的试样按“体积、质量变化的测定”中的规定（除称量步骤外）进行。

浸泡后试样再沿试样的中心线分别测量试样的长度和宽度（精确到 0.01 mm），取上下表面两次测量结果的平均值。用厚度计在试样的四个不同位置测量厚度（精确到 0.01 mm）取其平均值。

如果试验液体在室温下是易挥发的，则应在试样从液体中取出后 1 min 内完成测量。需要连续进行试验的，再将试样浸入液体放回原环境中。

④ 结果表示

按式（6.3-39）计算长度变化百分率 ΔL：

$$\Delta L = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100\% \qquad (6.3\text{-}39)$$

式中，L_0 为试样的初始长度，mm；L_1 为试样浸泡后的长度，mm。

用同样的方法计算试样的宽度与厚度变化的百分率。

取三个试样试验结果的平均值作为试验结果。

2）表面积变化的测量

① 试样的浸泡装置应符合“体积、质量变化的测定”中的规定。测量试样对角线长度的仪器应对试样无接触压力，最好使用光学测量仪器。

② 试样应为边长 8 mm 的平行四边形，其厚度为（2.0 ± 0.2）mm。

③ 试验步骤

测量试样初始对角线的长度，精确到 0.01 mm。

测量后试样的浸泡按“体积、质量变化的测定”中的规定进行。

浸泡达到试验周期后的试样按“体积、质量变化的测定”中的规定（除称量步骤外）进行。

浸泡后试样再测量对角线的长度，精确到 0.01 mm。

如果采用光学仪器测量，试样不需从液体中取出，透过适用的玻璃容器即可进行测量。需要连续进行试验的，如试样取出后测量，则再将试样浸入液体放回原环境中。

④ 结果表示

按式（6.3-40）计算试样面积变化的百分率 ΔA（%）：

$$\Delta A=\left(\frac{L_1L_2}{L_3L_4}-1\right)\times100\% \qquad (6.3\text{-}40)$$

式中，L_1、L_2 为试样浸泡后两条对角线的长度，mm；L_3、L_4 为试样浸泡前两条对角线的长度，mm。

取三个试样试验结果的平均值作为试验结果。

亦可按式（6.3-41）计算试样体积变化的百分率：

$$\Delta V=\left[\frac{(L_1L_2)^{\frac{3}{2}}}{L_3L_4}-1\right]\times100\% \qquad (6.3\text{-}41)$$

式（6.3-41）只适用于各向同性溶胀的试样。如有怀疑，还是使用体积测定法测定体积变化的百分率。

（5）抽出可溶物质的测定

所用的试验液体是易挥发性的，其沸点在110℃以下。

1）试样的制备　试样的制备按“体积、质量变化的测定”中的规定。

2）试验步骤　可采用“体积、质量变化的测定”浸泡试验后的试样或浸泡试验后的试验液体进行抽出可溶物质的测定。

① 干燥试样法　将浸泡试验后的试样在绝对大气压约20 kPa、温度约40℃的环境下干燥至恒重，即每隔30 min取出试样称量一次，直至两次称量之差小于1 mg为止。

② 蒸干试验液体法　将浸泡过试样的试验液体倒入适当的容器中并用25 mL新配制的同样液体洗涤试样，然后将此25 mL液体也倒入同一容器之中，将上述液体在绝对大气压约20 kPa，温度约40℃的环境下蒸干直至恒重。

同时做一空白试验：取同样的试验液体、其体积等于浸泡与洗涤试样的试验液体之和，并在相同的条件下蒸干至恒重。

3）结果表示

① 在干燥试样称量法中、抽出可溶物质的质量等于试样的初始质量与试样经浸泡并干燥后的质量之差。

② 在蒸干试验液体方法中，抽出可溶物质的质量等于浸泡试样的试验液体和洗涤试样的试验液体恒重的残存物与空白试验液体的恒重残存物的质量之差。

③ 两种方法都用占原始质量的百分率表示抽出可溶物的质量，并取三个试样试验结果的平均值作为试验结果。

（6）试样浸泡后物理性能的测定

1）拉伸性能的测定

① 试样的浸泡装置应符合“体积、质量变化的测定”中的规定。拉力试验机应符合GB/T 528中的规定。测量试样的厚度计应符合GB 9865中的规定。

② 试样制备按GB/T 528中规定的哑铃形或环形试样。

③ 试验步骤　试样浸泡前按GB/T 3512中的规定测量厚度。

试样的浸泡按“体积、质量变化的测定”中的规定进行。

浸泡达到试验周期后的试样按“体积、质量变化的测定”中的规定（除称量步骤外）进行。

浸泡试样达到试验周期后取出，按GB/T 528中的规定在30 min内完成拉伸性能的测定。

如果试验液体是易挥发的，试样从试验液体中取出后不需洗涤，直接用滤纸擦去试样表面上的液体，30 s后在15 min内测定完毕。

④ 结果表示　以试样浸泡前、后定伸应力或最大拉伸强度的变化率或变化的百分率表示；

以试样浸泡前、后定应力伸长或扯断伸长的变化率或变化的百分率表示；

代表一项试验性能的试样至少应有六个（浸泡前、后至少各三个），分别取其前、后三个试验数据的中位值作为试验结果。

2）硬度的测定

① 试样的浸泡装置应符合“体积、质量变化的测定”中的规定。测定试样的硬度计应符合GB/T 6032中的规定。

② 试样的制备　试样的制备按GB/T 6032中的规定。

③ 试验步骤　试验步骤按GB/T 6032中的规定测定试样的硬度。

试验的浸泡按“体积、质量变化的测定”中的规定进行。

浸泡达到试验周期后的试样按“体积、质量变化的测定”中的规定（除称量步骤外）进行。

浸泡后的试样30 min内按GB/T 6032中的规定进行。如果试验液体是易挥发的，试样从试验液体中取出不需洗涤，直接用滤纸擦去试样表面上的液体，30 s后在15 min内测定。

④ 结果表示

a）以试样浸泡前、后测定的硬度值之差表示。

b）以试样浸泡前、后测定的硬度值表示。

（7）浸泡并干燥后物理性能的测定

1）拉伸性能的测定

① 测量方法　取出浸泡的试样在绝对大气压约20 kPa、温度约40℃的环境中干燥至恒重。即每隔30 min取出试样称量一次，直至两次称量之差小于1 mg为止。将恒重的试样在标准试验室温度下环境调节3 h后按GB/T 528中的规定进行。

② 结果表示　以试样浸泡前、后定伸应力或最大拉伸强度的变化率或变化的百分率表示；

以试样浸泡前、后定应力伸长或扯断伸长的变化率或变化的百分率表示；

2）硬度的测定

① 测定方法　取出浸泡的试样在绝对大气压约20 kPa、温度约40℃的环境中干燥至恒重，并将试样在标准试验室温度下环境调节3 h后按GB/T 6032中的规定进行。

② 结果表示　以试样浸泡前、后测定的硬度值之差表示。

以试样浸泡前、后测定的硬度值表示。

2.3　涂料漆膜耐水性测试

涂膜抵抗水解的性能为耐水性。耐水性的好坏对涂膜的保护性能有着决定性的影响。如船舶壳、水下用漆长期浸泡在水中，各种交通工具及日常用品也会遇水侵蚀，如果涂膜耐水性不好，就会变白、失光、起皱、起泡直至脱落，对物面失去保护作用。

耐水性的检查，根据不同的要求，有耐蒸馏水、耐盐水、耐海水、耐热气、耐冷气的不同检验方法。船舶漆常用常温盐水（或海水）浸泡试验，其余用蒸馏水浸泡试验，耐浸泡时间愈长，耐水性愈好。树脂中含有亲水性基团如羟基、羧基等，往往使涂膜的耐水性降低。含酯键多的涂膜耐水性较差，而含有醚键和环氧基的涂膜耐水性较好。此外，颜料也影响涂膜耐水性。

2.3.1　标准方法

本项测试的标准方法是GB/T 1733—1993《漆膜耐水性测定法》。

2.3.2　方法要点

（1）材料与设备

1）底板　底板应是平整、无扭曲，板面应无任何可见裂纹和皱纹。除另有规定外，底板应是120 mm×25 mm×(0.2~0.3) mm马口铁板。

2）蒸馏水或去离子水符合GB 6682中三级水规定的



要求。

3）玻璃水槽。

（2）试板的干燥

除另有规定外，样板应按产品标准规定的干燥条件和时间干燥，然后按 GB 1727 规定的恒温恒湿度条件和时间进行状态调节。

（3）试板边缘的涂装

除另有规定外，试板投试前应用1:1的石蜡和松香混合物封边，封边宽度2～3 mm。

（4）试验步骤

1）浸水试验法

① 试板的浸泡　在玻璃水槽中加入蒸馏水或去离子水。除另有规定外，调节水温为23℃±2℃，并在整个试验过程中保持该温度。

将三块试板放入其中，并使每块试板长度的2/3浸泡于水中。

② 试板的检查　在产品标准规定的浸泡时间结束时，将试板从槽中取出，用滤纸吸干，立即或按产品标准规定的时间状态调节后以目视检查试板，并记录是否有失光、变色、起泡、起皱、脱落、生锈等现象和恢复时间。

三块试板中至少应有两块试板符合产品标准规定则为合格。

2）浸沸水试验法

① 试板的浸泡　在玻璃水槽中加入蒸馏水或去离子水。除另有规定外，保持水处于沸腾状态，直到试验结束。将三块试板放入其中，并使每块试板长度的2/3浸泡于水中。

② 试板的检查　按“浸水试验法”中的规定检查和评定试板。

2.4 涂料漆膜耐化学腐蚀性测试

一般包括耐酸、耐碱、耐溶剂、耐汽油、耐油脂、耐化学药品等性能的检查，也是评价防腐蚀涂料质量好坏的主要技术指标。

2.4.1 标准方法

本项测试的标准方法是 GB/T 1763—79《漆膜耐化学试剂性测定法》。

2.4.2 方法要点

（1）材料和仪器设备

纱布：0号或1号；

量筒：50 mL；

薄钢板（GB 708）：50 mm × 120 mm × （0.45～0.55）mm；

铝板：LY12，厚度为1～2 mm；

普通低碳钢棒：直径10～12 mm，长120 mm，棒的一端为球面，另一端5 mm处穿一小孔；

测厚计或杠杆千分尺：精确度为0.002 mm；

盐水槽。

（2）测定方法

1）耐盐水性的测定

① 常温耐盐水法　按《漆膜一般制备法》（GB 1727）在三块薄钢板（或按产品标准规定的底材）上制备漆膜。各种防锈漆、防腐漆涂两道，涂第一道漆后，在恒温恒湿条件下干燥48 h，再涂第二道（背面亦涂漆，但不作考核依据）。以石蜡和松香1:1的混合物或性能较好的自干漆封边。第二道漆在恒温恒湿条件下，干燥七天投人试验。各种底漆涂一道（背面亦涂漆，但不作考核依据），封边。在恒温恒湿条件下干燥48 h后投入试验（烘干漆的干燥条件按产品标准规定）。

氯化钠用蒸馏水配成3%（重量）水溶液。将涂漆样板三分之二面积浸入温度为（25±1）℃的盐水溶液中，待达到产品标准规定的浸泡时间取出样板，用自来水洗除盐迹，并用滤纸吸干。观察漆膜有无剥落、起皱、起泡、生锈、变色和失光等现象，合格与否按产品标准规定，以不少于两块样板符合产品标准规定为合格。

② 加温耐盐水法　漆膜制备与检查均同“常温耐盐水法”。试验温度为40℃±1℃，采用恒温控制。

2）耐酸碱性的测定

取普通低碳钢棒，用纱布彻底打磨后，再用200号油漆溶剂油或工业汽油洗涤，然后用绸布擦干。

将黏度为20 s±2 s（涂-4黏度计）的试样倒人量筒中（至40 mL）。静置至试样中无气泡后，用浸渍法将钢棒带孔的一端在2～3 s内垂直浸入试样中，取出，悬挂在物架上。放置24 h将钢棒倒转180°，按上述方法浸入试样中，取出后再放置七天（自干漆均在恒温恒湿条件下干燥，烘干漆则按产品标准规定的条件干燥）。用杠杆千分尺测量漆膜厚度。将试样的三分之二浸入温度为（25±1）℃产品标准所规定的介质中，并加盖。

浸入介质中的试棒每24 h检查一次，每次检查试棒需经自来水冲洗，用滤纸将水珠吸干后，观察漆膜有无失光、变色、小泡、斑点、脱落等现象，合格与否按产品标准规定，以二只试棒结果一致为准。

注：①悬挂制备好的试棒，底端球面处有流坠现象允许沾掉。

②如试样不适宜浸渍可采用刷涂法制备漆膜。

2.5 涂料漆膜耐汽油性测试

2.5.1 标准方法

本项测试的标准方法是 GB/T 1734—1993《漆膜耐汽油性测定法》。

2.5.2 方法要点

（1）材料与设备

1）底板　底板应是平整、无扭曲，板面应无任何可见裂纹和皱纹。除另有规定外，底板应是120 mm × 50 mm × （0.2～0.3）mm 马口铁板。

2）120溶剂油（符合 GB 1922 规定）　如重蒸后的车用汽油，其馏程如符合 GB 1922 中120溶剂油的规定，亦可使用。

3）RH-75航空汽油（符合 GB 1787 规定）。

4）铁板　圆柱形，重约500 g，底面平整，直径 ϕ45 mm ±1 mm。

5）玻璃槽。

（2）试验步骤

1）浸汽油法

① 试板的浸泡　在玻璃槽中加入产品标准规定的120溶剂油或RH-75航空汽油。除另有规定外，调节其温度为23℃±2℃，并在整个试验过程中保持该温度。

将三块试板放入其中，并使每块试板长度的2/3浸泡在液体中。

② 试板的检查　在产品标准规定的浸泡时间内结束时，将试板从槽中取出，用滤纸吸干，立即或按产品标准规定放置时间后，以目视检查试板。记录漆膜表面是否发生皱皮、起泡、剥落、变软、变色、失光等现象。

三块试板中至少应有两块试板符合产品标准规定则为合格。浸泡界线上、下各5 mm宽的部分不作为结果评定。

试验应注意如下两点：

① 每次试验，应重新更换汽油。

② 红色漆试板与浅色漆试板应分开两槽试验。

2）浇汽油法

① 试验条件　除另有规定外，试验应在 GB 1727 规定的恒温恒湿条件下进行。

② 操作步骤　在每块试板上浇上按产品标准规定的 120 溶剂油或 RH-75 航空汽油 5 mL，立即使其布满试板漆膜表面，将试板膜面朝上，与水平成 45°角放置 30 min。然后平放，于漆膜面上放一块二层厚度的纱布，其上再放一个铁块，保持 1 min 后取下。翻转试板纱布不应粘在漆膜上；或用手指在样板背面轻敲几下，纱布能自由落下。

三块试板中至少应有两块试板符合上述规定则为合格。

3　有机合成材料的老化性能测试

3.1　有机合成材料的老化

老化是随时间推移，材料中发生的各种不可逆的化学和物理变化过程的总称。老化可分为化学老化与物理老化两种类型。物理老化是可逆性的变化，化学老化是不可逆的变化。物理老化不涉及聚合物分子结构的变化，它仅仅是由于物理作用而发生的变化。化学老化是指聚合物（包括塑料、橡胶、纤维、涂料、粘合剂）在加工、贮存、运输和使用过程中，要经受各种外界环境因素，如热、光照、氧、臭氧、湿气、空气中的污染物、机械应力、高能辐射以及聚合物本身内在因素的影响，分子结构发生了变化使聚合物的优良性能下降，最终丧失使用价值。

聚合物的化学老化是按自由基化学反应机理进行的，是一个自动氧化反应过程，包括以下三个阶段：

引发　　产生 R· 或 RO_2· 自由基

链增长　　$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$

$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$

链终止　　$2R\cdot \longrightarrow R—R$

$RO_2\cdot + R\cdot \longrightarrow ROOR$

$2\,RO_2\cdot \longrightarrow$ 非活性化合物

式中 R 代表高分子基团

由于热、光等的作用，使碳氢化合物引发产生自由基 R·，它迅速地与分子氧化合成过氧化自由基 RO_2·。过氧化自由基能从其他碳氢化合物分子或同一分子中夺取氢原子形成氢过氧化自由物（ROOH）和新的自由基 R·。新自由基 R· 又和氧分子反应生成新的过氧化自由基 RO_2·，它又可以重新夺取氢原子，同时 ROOH 分解产生 RO_2· 和 ·OH 自由基也能夺取氢原子产生新的自由基。

$$RO\cdot + R'H \longrightarrow ROH + R'\cdot$$

$$\cdot OH + R'H \longrightarrow H_2O + R'\cdot$$

这样完成了自动氧化反应的一次循环，在终止反应前，这种反应过程要重复好多次。化学老化的结果主要有降解和交联两种类型。

3.2　有机合成材料的老化试验标准体系

有机合成材料的老化试验，大体上可分成两大类：一类是自然老化试验，另一类是人工老化试验。

自然老化试验是利用自然环境因素或自然介质进行的老化试验，主要用于研究老化规律，鉴定材料的耐受性和适应性，或为拟制合理的人工加速老化试验提供依据。自然老化试验有多种，主要有：大气老化试验（包括静态的、动态的和加速的试验）、耐阳光曝露试验、棚内曝露试验、自然贮存老化试验、自然介质（包括水、油、土壤等介质）和生物（包括霉菌、昆虫、鼠类等生物）老化试验等。国内外主要的试验方法标准有：GB/T 3681—2000、ISO 4607 及 ASTM D1435 等（塑料）；GB/T 3511—2001、ISO 4665-2（橡胶）；GB/T 9276—96、ASTM G 7-83 等（涂料）。

人工老化试验是模拟和强化某些自然环境因素进行的老化试验。主要用于研究特定因素的作用，以期在较短时间内获得试验结果。人工老化试验也有多种，主要有人工气候老化试验（其光源有氙灯、碳弧灯、荧光紫外灯等）、热空气老化试验、热氧老化试验、臭氧老化试验（包括静态的和动态的试验）、湿热老化试验和防霉老化试验等。

人工气候老化试验主要有氙灯、荧光灯、碳弧灯三种类型气候箱的试验方式，它们都是从光能、温度、降雨或凝露、湿度这几种主要气候因素进行模拟和强化的试验，荧光灯和氙灯气候箱还可以很方便地模拟白天光照/夜间凝露或降雨的反复交变试验条件，即“露循环”或“紫外光～凝露”试验方式。其中氙灯模拟太阳光谱较佳，而荧光灯气候箱是模拟太阳光紫外光谱较接近的设备（采用 CV－B 灯模拟性较差，但加速老化效果更显著；UV－A 灯则模拟性最好）；碳弧灯的试验方法将逐渐被淘汰。国内外人工气候老化试验方法标准有以下四个系列：

1）人工气候试验法通则　GB/T 16422.1—96，ISO 4892—1：1994（塑料）；GB 9276—96、ISO 2810（涂料）。

2）氙灯气候箱暴露试验　GB 16422.2—99、ISO 4892—2：1994、ASTM D 2565 等（塑料）；GB/T 12831—1991、ISO 4665—2：1985（橡胶）；GB 11189.1—89、GB 1865—1997、ASTM G26—88（涂料）

3）荧光紫外灯气候箱试验　GB/T 16422.3—1997、ISO 4892—3：1994（塑料）；GB/T 16585—1996、ASTM G53—1988（橡胶）；

4）碳弧灯气候箱暴露试验　GB/T 16422.4—1996、ISO 4892—4：1994、ASTM D1499（塑料）；GB 15255—94、ASTM D822—89、ASTM D750—85（橡胶）；GB 11190—89、ASTM G23—81 等（涂料）。

3.2.1　塑料老化试验标准

我国现有通用性的塑料老化试验方法标准有十二项，详见表 6.3-13。

表 6.3-13　塑料老化试验方法标准明细

序号	标准号	标准名称
1	GB/T 3681—2000	塑料大气暴露试验方法
2	GB/T 7141—1992	塑料热空气暴露试验方法
3	GB/T 7142—2002	塑料长期热暴露后的时间-温度极限的测定
4	GB/T 12000—2003	塑料暴露于湿热、水喷雾和盐雾中影响的测定
5	GB/T 14519—1993	塑料在玻璃板过滤后的日光下间接暴露试验方法
6	GB/T 15596—1995	塑料在玻璃下日光、自然气候或人工光源暴露后颜色及性能的测定
7	GB/T 16422.1—1996	塑料实验室光源暴露试验方法 第 1 部分：总则
8	GB/T 16422.2—1999	塑料实验室光源暴露试验方法 第 2 部分：氙弧灯
9	GB/T 16422.3—1997	塑料实验室光源暴露试验方法 第 3 部分：荧光紫外灯
10	GB/T 16422.4—1996	塑料实验室光源暴露试验方法 第 4 部分：开放式碳弧灯
11	GB/T 17603—1998	光解性塑料户外暴露试验方法
12	SH/T 1542—1993	聚丙烯及丙烯共聚物空气热稳定性测试方法——烘箱法



3.2.2 橡胶老化试验标准

到目前为止，我国在橡胶老化试验方面已制订了十三项国家标准，见表6.3-14。

表6.3-14　橡胶老化试验方法标准明细

序号	标准号	标准名称
1	GB/T 3511—2001	硫化橡胶或热塑性橡胶直接自然气候老化试验方法
2	GB/T 3512—2001	硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验
3	GB/T 7762—2003	硫化橡胶或热塑性橡胶耐臭氧龟裂静态拉伸试验法
4	GB/T 15255—1994	硫化橡胶人工气候（碳弧灯）老化试验方法
5	GB/T 13939—1992	橡胶热氧老化（管仪法）试验方法
6	GB/T 13642—1992	硫化橡胶耐臭氧老化试验——动态拉伸试验法
7	GB/T 11206—1989	硫化橡胶老化表面龟裂试验方法
8	GB/T 12831—1991	硫化橡胶人工气候（氙灯）老化试验方法
9	GB/T 13938—1992	硫化橡胶自然贮存老化试验方法
10	GB/T 14835—1993	硫化橡胶在玻璃下耐阳光暴露试验方法
11	GB/T 15905—1995	硫化橡胶湿热老化试验方法
12	GB/T 16996—1997	硫化橡胶暴露于自然气候或人工光后性能的测定
13	GB/T 16585—1996	硫化橡胶人工气候（荧光紫外灯）老化试验方法

3.2.3 涂料老化试验标准

我国在涂料老化方面已制订了十三项国家标准，见表6.3-15。

表6.3-15　涂料老化试验方法标准明细

序号	标准号	标准名称
1	GB/T 1766—1995	色漆和清漆 涂层老化的评级方法
2	GB/T 1771—1991	色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定
3	GB/T 1865—1997	色漆和清漆 人工气候老化和人工辐射暴露（滤过的氙弧辐射）
4	GB/T 9276—1996	涂层自然气候暴露试验方法
5	GB/T 1740—1979（89）	涂层耐湿热性测定方法
6	GB/T 1767—1979	漆膜耐候性测定方法
7	GB/T 14826—1993	色漆粉化程度的评定
8	GB/T 11190—1989	色漆、清漆、喷漆及有关产品的光、水暴露设备（碳弧型）及实施方法
9	GB/T 13452.4—1992	色漆和清漆钢铁表面上丝状腐蚀试验
10	GB/T 13893—1992	色漆和清漆耐湿性的测量（连续冷凝法）
11	GB/T 6753.3—1986	涂料贮存稳定性试验方法
12	GB/T 1741—1979（88）	漆膜耐霉菌测定法
13	GB/T 1735—1979（88）	漆膜耐热性测定法

3.3 塑料大气暴露试验方法

塑料大气暴露试验是研究塑料受大气作用的老化试验方法。它是将试样暴露于户外气候环境中受各种气候因素综合作用的老化试验，目的是考核评价其耐候性。大气老化试验比较近似于材料的实际使用环境情况，对材料的耐候性评价是较为可靠的。另外，人工气候试验的条件，也要以大气老化试验为基础来选择和模拟，人工气候试验的结果也要通过大气老化试验加以对比验证，因而塑料大气暴露试验方法是一个基础的老化试验方法。

3.3.1 标准方法

本项测试的标准方法为GB/T 3681—2000《塑料大气暴露试验方法》。

3.3.2 方法要点

（1）试验装置

1）暴露试验设备　暴露所用的设备是由一个适用的试验架组成。框架、支持架和其他夹持装置应该用不影响试验结果的惰性材料制成。耐腐蚀的铝合金、不锈钢或陶瓷是适宜的，还可使用防腐蚀剂（如铜-铬-砷混合物）适当地浸渍过的木材或那些已证明不影响暴露试验的木材。使用和上述材料热性能不同的材料会产生不同的结果。试样不能接触铜、锌、铜锌合金、铁、不锈钢以外的钢、镀过的金属或不是上述列举的那些木材。

当装配时，使用的框架应能安装成所规定的倾斜角，并且试件的任何部分离地面或其他任何障碍物的距离都应不小于0.5 m。试样可以直接装在框架上，或先装在支持架上再固定在框架上。固定装置应该是牢固的，但应尽可能使试样处于小的应力状态，并让试样自由收缩、翘曲和扩张。

如果需要用背衬支撑试件，或者模拟试样使用条件，则应该用惰性材料作背衬。对于为防止下垂而需要支撑，但又不希望因背衬而使温度升高的或不需实心背衬的试样，应该用细股线网状或者扩张槽状的铝或不锈钢作背衬。

试验架的设计应适合样品的类型，但对于大多数用途来说，可以把一个平直的框架装于支架上，这个框架应该由合适的木材或其他材料制成的横条构成。然后把样品或试样支持架固定在框架上。试验固定装置的倾斜角和方位角应可以调整。

2）测定气象因素的的仪器

① 总日射表　总日射表应达到或超过世界气象组织（WMO）规定的二级仪器的要求。另外，仪器应该至少每年校准一次，其校准因子可追溯到世界辐射测量基准（WRR）。

② 直射日射表　直射日射表应该达到或超过世界气象组织（WMO）规定的一级仪器的要求。另外，仪器应该至少每年校准一次，它的校准因子可追溯到世界辐射测量基准（WRR）。

③ 紫外总日射表　当用于确定暴露阶段时，紫外总日射表应有一光谱通带，该通带的最大吸收位于300～400 nm

波段区域的辐射，并且应作余弦校正，以包括紫外天空辐射。对商品紫外总日射表要求每年校准一次。

④ 窄谱带紫外日射表　当用于确定暴露阶段时，窄谱带紫外日射表应该作余弦校正并且要求每年校准一次，如果需要保证仪器常数的稳定性则应经常校准。

日射表应与日射记录仪（包括积分器）配合使用。

⑤ 日晒牢度蓝色羊毛标准　当用于确定暴露阶段时，应按照 GB/T 8426 的规定使用。

⑥ 其他气象测定仪　测定空气温度、样品温度、相对湿度、降雨、潮湿时间和光照时数所需的仪器应该适合于暴露试验方法并经有关方面协商同意。

（2）试样

1）形状和制备　可用一块薄片或其他形状的样品进行暴露，在暴露后从样品上切取试样，试样的尺寸应该符合所用试验方法的规定或暴露后所要测定的一种或多种性能的规范的规定。

如果试验的材料是经挤出或模塑成型的颗粒状、薄片状或其他原始形态，试样应通过适当的方法直接用它们制成，或可用适当方法切成片材，再从片材上切取试样。所使用的制样方法应由有关方面商定并且应与用户对材料加工方法接近。试样的制备要符合 GB/T 9352，GB/T 11997，GB/T 17037.1 和 ISO 2557-1 的规定。

如果被试材料是挤出材料、模塑材料或片材等形式，则可以在暴露前或暴露后用这些材料制备试样，这取决于试验的特殊需要和材料的性质。

当确定特定产品的性能时，应尽可能以制品暴露。这种制品或部件的大小足以满足试验目的时，则应以其原件暴露，如果暴露片状材料，在暴露后用它来切取试样，那么不能除去暴露表面。从暴露过的片材上切取试样时，应该在与样品边缘及固定装置或支持架（这个支持架不是为了模拟材料使用条件）的距离不少于 20 mm 之处切取。在制备试样时，任何情况下都不应从暴露表面除去任何材料。

用于对比试验的试样，应具有相同暴露面积和相同的暴露阶段。

2）试样数量　为了测定暴露后的一种或多种性能，每个试验条件或暴露阶段的试样数量至少都应达到相应的试验方法所规定的数量。

所需的试样总数将取决于初始值和每个暴露阶段后性能值的测定的需要。

3）储存和状态调节　如果试样是用机械加工的方法得到的，并且为制备试样必须进行预处理的话，就应该详细记录预处理的条件。

试验前，应该按照适当的材料规范和符合试验程序的要求对试件进行处理。应该按照 GB/T 2918 相应的要求记录所使用的处理程序。如果所用的处理期未达到 GB/T 2918 规定的最短时间且会对后续试验产生明显影响时，则应该记录所用的最短处理期。

对照的样品应该在正常的试验条件下贮存于暗处，最好贮存在 GB/T 2918 中给出的一种标准环境条件下。

（3）试验条件

1）暴露方法　暴露方向应面向正南固定，并且根据暴露试验的目的按下列条件之一选择一个与水平面形成的倾斜角。

① 为得到最大的年总太阳辐射，在我国北方中纬度地区，与水平面形成的倾斜角应该比纬度角小 10°。

② 为得到最大年紫外太阳辐射的暴露，在北纬 40°以南的地区，与水平线形成的倾斜角应为 5°到 10°。

③ 与水平面成 10°和 90°之间的任何其他特定的角度。

2）暴露地点　暴露试验地点应该在远离树木和建筑物的空地上。对于向南 45°倾斜角的暴露，在东、西、南方向仰角大于 20°及在北方向仰角大于 45°范围内没有任何障碍物，包括附近的框架。对于小于 30°倾斜角的暴露，则在北方向大于 20°的仰角范围内不应有任何障碍物。除非应用条件有其他要求，推荐保持自然土壤覆盖，例如，气候温和地区的草地，或沙漠地区稳定的沙地。有植物生长则应该经常割短。

此外，对于某些应用，可能需要暴露于包括丛林或森林的阴暗地区，以评价生物生长、白蚁和腐烂草木的影响。选择这样的地区时要注意确保阴暗地点真实代表了整个试验环境，暴露设施和通道不会显著影响或改变该环境。

3）试样的说明　除非另有规定，用于测定颜色和机械性能变化的试样应以无应变状态暴露。

除非需要用背衬去支持试样或者模拟使用条件，试样应该在没有背衬或支持（不是为保持它的位置所要求的）的情况下暴露，并且它们的背面应该裸露于大气中。如果试样的背面使用背衬或支撑物，受暴露样品应被视作由试样加背衬或支持物组成。

当材料预期的用途要求它必须在与特殊的衬垫材料直接接触的情况下暴露，则可以改变试验以考虑这个要求。

（4）暴露阶段

不论暴露试验地点如何，试样经相同暴露阶段后不一定会产生相同的变化。所规定的暴露阶段仅被看作该暴露所引起的材料性能变化程度的一种表示。通常认为暴露结果与暴露地点的特征有关。

测定试样性能变化的暴露阶段是按以下方法之一规定的。

1）暴露期　除非另有规定，暴露阶段应使用从下面选出的暴露期。

月：1，3，6，9

年：1，1.5，2，3，4，6

少于一年的暴露试验其结果取决于这一年进行暴露的季节。较长的暴露阶段，季节的影响被均化了，但试验结果仍然取决于开始暴露的季节（例如始于春季还是始于秋季）。

2）太阳辐射量　在进行大气老化暴露时，由于太阳辐射是塑料老化的最重要因素之一，所以暴露阶段可以按试样接受的太阳辐射量而定。尽管用总太阳辐射量确定暴露阶段仅是可选方法之一，但在本标准规定的暴露试验里，每个暴露阶段都应该测定和报告总太阳辐射能。用来测定辐射能量的仪器应该安置在样品暴露试验架区附近。

对于暴露试验，太阳辐照度应该用总日射表测定，其接受器的平面平行于暴露试验架的平面。太阳辐照度经记录并积分给出每个暴露阶段所接受的总太阳辐射暴露量，以 J/m^2 表示。如果在与水平线大于 10°的角上安置总日射表，要注意确保不容许有物体反射不均衡的太阳光到接收器上，并且确保总日射表与暴露试样的前景尽可能匹配。总日射表的玻璃圆顶应该每天用蒸馏水或去离子水清洗，并且用柔软的擦镜纸揩干。

用来测定总太阳辐照度的总日射表和直射日射表除测量紫外辐射和可见光辐射外，还测量所有红外部分的太阳辐射。尽管红外部分的能量确实会影响暴露样品的温度，但对塑料的大气老化没有任何直接光化学效应，所以最好把太阳辐射测量限制在有光化学活性的波长范围内，这主要是太阳光谱的紫外部分。紫外辐射暴露量的测量和记录应该以 J/m^2 表示。

3）日晒牢度蓝色羊毛标准　按 GB/T 8426 的规定用日晒牢度蓝色羊色标准评价耐光色牢度。

目前检测仪器或标准材料还没有理想的灵敏度可用于监控所有材料的暴露。虽然大多数材料对太阳光谱的紫外区的



短波端特别敏感，但不同材料对光的细微敏感特性是不同的，这取决于其化学组成和添加物的性质。

(5) 操作程序

1) 样品安置一般程序　用惰性材料的夹持装置把试样装在框架上或者装在支持架上。确保连接件之间和板条之间有足够的空间，以便为暴露后的光学测试和机械测试留出一个足够尺寸的未遮盖的测试区。确保用于机械测试的试样按照其形状的不同，例如有缺口的、带状的等，适当加以固定，确保不会因固定方法而对试样施加应力。

在每个试样的背面作上不易消除的记号以示区别。要避免记号划在可能影响机械测试结果的部位。为检查方便，可以保留试样安放的布置图。

如果需要，可在试验期间用耐老化的不透明物盖住每个试样的一部分，在暴露区的旁边形成一个未暴露的遮盖区以进行相互比较。这种方法可用于检查暴露试验的进程。但报告数据应以试样与贮存未暴露的对比试样的比较为准。

2) 辐射仪和标准材料的安置　按照 3.3.2 节第 (4) 条的规定安置辐射仪或标准材料。按照 1) 中安置试样的方法安置蓝色羊毛标准，并且要靠近试样，确保满足 GB/T 3681—2000 附录 A 的要求。

3) 气象的观察　记录所有的气象条件和会影响试验结果的变化。

4) 试样的暴露　除非应用规范有要求，在暴露期间不应清洗试样。如果需要清洗，要用蒸馏水或等效纯度的水清洗，小心以免擦伤损坏试样表面。

应定期地检查和保养暴露地点，以便记录试样的一般状态和修复损坏或破坏的设备，并重新固定松动的样品，特别是在暴风雨后。

5) 性能变化的测定　试样经过一个或多个暴露阶段后，从试验装置上取下，并按 GB/T 15596 和适当的测试方法测定外观、颜色、光泽和机械性能的变化。

暴露后按照状态调节要求的期间尽快进行测试，并记录暴露终止和测试开始之间的时间间隔。

根据早期的试验结果考虑是否调整后续的试验周期。

(6) 试验结果的表示

1) 性能变化的测定　按国家标准的程序和试验方法（见 GB/T 15596）测定所需的性能变化。

2) 气候条件

① 气候的分类　我国气候分为六种类型（见 GB/T 3681—2000 附录 B)。

所给出的气候分类法是根据气候条件对塑料的大气老化性能的影响来确定的，预料各种不同气候条件的影响会有明显不同。

作为对这个区域分类的关键影响，海洋和工业条件可能会对本区域的基本气温条件产生明显不同的影响。这些特殊条件构成了试验地点的小气候。

② 气候的观察　地区气候一般要按类型和特殊条件作说明，还应通过以下细节的观察作补充（表 6.3-16)。

表 6.3-16　气候观察补充说明内容

项目	内容
温度	1) 日最高温度的月平均值；2) 日最低温度的月平均值；3) 月最高温度和月最低温度
相对湿度	1) 日最大相对湿度的月平均值；2) 日最小相对湿度的月平均值；3) 月变化范围

续表 6.3-16

项目	内容
暴露阶段的程度（数值）	1) 经过时间（月、年)； 2) 太阳辐射总暴露量，用 J/m^2 表示
雨量	1) 月总降雨量，用 mm 表示；2) 凝露而成的月总潮湿时间，用 h 表示；3) 降雨而成的月总潮湿时间，用 h 表示。
潮湿时间	1) 日潮湿时间百分率的月平均值；2) 日潮湿时间百分率的月变化范围
其他观察	其他观察如风速和风向，任何大气污染的影响程度和性质，总紫外辐射暴露量（如果测量过）以及任何特殊的地方特征也都应记录

3.4　塑料热空气暴露试验方法

塑料材料在加工成型、贮存、运输和使用过程中都不可避免地要在空气环境中受到热与氧的作用，致使发生热氧老化，导致其性能降低，以致完全丧失使用价值。热空气暴露试验是用于评定材料耐热老化性能的一种简便的人工模拟加速环境试验方法，目的是在较短时间内评定材料对高温的适应性以及材料高温适应性的相互比较。

3.4.1　标准方法

本项测试的标准方法为 GB/T 7141—1992《塑料热空气暴露试验方法》。

3.4.2　方法要点

(1) 试验装置

热老化试验箱应满足如下要求：

1) 工作温度　40～200℃或 40～300℃。

2) 温度波动度　±1℃，应备有防超温装置。

3) 温度均匀性　温度分布的偏差应≤1%。

4) 平均风速　0.5～1.0 m/s，允许偏差 ±20%。

5) 换气率　1～100 次/h。

6) 工作室　容积一般为 0.1～0.3 m^3，室内备有安置试样的网板或旋转架。

试验箱有各种不同类型，如试样架有单轴、双轴之分，但主要技术参数均有规范（调温范围、温度波动度、均匀性、换气率等)，可根据试验需要，选择能保持长期稳定运转，符合标准要求的试验箱。

(2) 试样

试样的形状和尺寸应符合有关塑料性能检测方法的规定。不同规格的试样的试验结果不能做比较。试样按有关制样方法制备，所需数量由有关塑料检测项目和试验周期决定。每周期每组试样数量一般不少于 5 个，试验周期数根据有关检测项目而定，一般不少于 5 个。

(3) 试验条件

1) 试样按 GB 2918 中的标准环境（正常偏差范围）进行状态调节，调节时间 48 h 以上。

2) 试验温度根据材料的使用要求和试验目的确定。通常选取不致造成试样、分解或明显变形的温度为温度上限，选择比塑料实际使用温度高 20～40℃的温度为温度下限。

3) 温度均匀性要求试验箱工作空间温度分布的偏差应≤1%（试验温度)。

4) 平均风速在 0.5～1.0 m/s 内选取，允许偏差 ±20%。

5) 换气率根据试样的特性和数量在 1～100 次/h 范围内选取。

6) 按预定目的确定试验取样周期数及时间间隔。

7) 试验期限应根据塑料特性决定，一般以某一规定的



暴露时间，或以性能变化至某一规定值（通常取保持率50%）时的暴露时间为试验终止时间。

（4）试验步骤

1）调节试验箱　根据试验要求，按规定（见GB 7141—1992附录A、B、C）调节试验箱的试验温度，温度均匀性，平均风速及换气率。

2）安置试样　试验前，试样需统一编号、测量尺寸，并应保证试样清洁。

试样可用衬有或包有惰性材料的合适的金属夹或金属丝，将其安置在网板、单轴旋转架或双轴旋转架上。试样与工作室内壁之间距离不小于70 mm，试样之间距离不小于10 mm，工作室容积与试样总体积之比不小于5:1。

对于要求试验准确度较高的小型试样，建议采用双轴旋转架进行试验。

互有影响的试样不允许同时在同一箱内进行试验。

3）升温计时　试验持续时间从箱温达到试验温度后开始计时。在已知温度突变不会对试样造成有害影响和对试验结果影响不大的情况下，亦可将试样放置于已达到规定温度的试验箱中，待温度恢复后开始计试验持续时间。

4）周期取样　按有关塑料的技术规范或预定的试验周期，依时从试验箱中取样，直至试验结束。取样速度要快，可暂停鼓风，尽可能减少箱内温度的变化。对于网板式试样架，为减少温度不均匀的影响，可周期地交换网板上试样的位置。

5）性能检测　根据试验所选定的性能项目，按有关塑料性能检测方法，检测暴露前后试样性能的变化。

（5）试验结果

1）性能评定　塑料的老化程度是根据塑料在暴露试验中性能的变化来评价。应选择对塑料应用最适宜及变化较敏感的下列一种或几种性能变化来评定塑料的热老化性能：

① 通过目测试样发生局部粉化、龟裂、斑点、起泡及变形等外观的变化；

② 质量（重量）的变化；

③ 拉伸强度、断裂伸长率、弯曲强度及冲击强度等力学性能的变化；

④ 变色、退色及透光率等光学性能的变化；

⑤ 电阻率、耐电压强度及介质常数等电性能的变化；

⑥ 其他性能的变化。

2）结果表示　根据有关塑料技术规范的规定或试验协议处理试验结果。试验结果应包括试样暴露前后各周期性能的测定值、保持率或变化百分率等。

3.5　塑料实验室光源暴露试验方法

实验室光源（人工光源或人工气候）暴露试验方法是采用模拟和强化大气环境中主要因素的一种人工加速老化试验方法，它是在自然气候暴露试验方法基础上，为克服自然气候暴露试验周期长的缺点而发展起来的，可以在较短的时间内获得近似于常规大气暴露结果。

人工气候暴露试验中模拟大气环境的主要因素是阳光、空气（氧）、温度（热）、湿度和雨量等5种，其中以阳光最为重要，所以人工气候设备一般都模拟以上5个因素而其重点是阳光。试验证明，到达地面上的阳光中，只有波长在300～400 nm的紫外线，才能引发绝大多数高分子材料发生化学反应，产生老化降解作用。通常紫外辐射强度增大，材料老化速率加快，因此人工光源在紫外区的能谱分布曲线愈近似太阳在此区间的谱线，则这种光源的模拟性就愈好。同时，只有当人工光源在紫外区部分至少保持盛夏时期阳光的辐照度时，才能获得适宜的加倍速率。所以，理想的人工气候暴露光源要同时具有模拟性好及加倍速率高的特性。

3.5.1　标准方法

实验室光源暴露试验的标准方法是：

1 GB/T 16422.1—1996《塑料实验室光源暴露试验方法第1部分：通则》；

2 GB/T 16422.2—1999《塑料实验室光源暴露试验方法第2部分：氙弧灯》；

3 GB/T 16422.3—1997《塑料实验室光源暴露试验方法第3部分：荧光紫外灯》；

4 GB/T 16422.4—1996《塑料实验室光源暴露试验方法第4部分：开放式碳弧灯》。

3.5.2　方法要点

（1）试验装置

1）试验箱　也称人工气候箱，虽有不同类型，但均应包括以下符合规定的几个要素：

① 光源　光源是暴露试验的辐射能量源，它是决定模拟性能的关键因素，光源应使试样表面得到辐照度符合标准（GB/T 16422—1996）中各种光源暴露试验方法的要求，并保持稳定。

② 试样架　用于安放试样及规定的传感装置。

③ 润湿及控湿装置　给试样表面提供均匀润湿，控制箱内的相对湿度（可使用喷水管或冷凝蒸汽来实现喷水或凝露）。

④ 温度传感器　测量及控制箱内空气温度；

⑤ 程控装置　控制试验湿润或非湿润及有无辐射（光照）时间程序装置。

2）记录测量装置

① 辐射测量仪　测量试样表面辐照度与辐射量；

② 黑标准温度计或黑板温度计　黑标准温度计与试样在相同位置接受辐射时显示热导性差的深色试样暴露面的温度。黑板温度计则由一块近似于“黑体”吸收特性的涂黑吸收金属板组成，板的温度由热接触良好的温度计或热电偶指示。相同操作时所示温度低于黑标准温度；

③ 指示或记录装置　试验有关操作要素的指示与记录。

（2）试验条件

人工气候暴露试验条件选择主要包括：光源、温度、相对湿度及喷水（降雨）周期等，现就它们的选择依据及一般确定方法简介于下。

1）光源　光源的选择原则是：要求人工光源的光谱特性应与导致材料老化破坏最敏感的波长相近，并结合试验目的和材料的使用环境来考虑。GB/T 16422—96推荐三种人工光源，其光谱的特性如下。

① 氙弧灯　氙弧灯（简称氙灯）分光辐照度分布在现用的人工光源中模拟性最好。氙灯紫外线分布增加较少，加倍速率较低。氙灯在1 000～2 000 nm近红外区氙弧辐射很高，发热明显加剧，因此氙灯光源必须有冷却装置，以免试样过热。氙灯辐射经适当滤光后其光谱能量分布与紫外可见光部分最相似。

② 碳弧灯　GB/T 16422—1996只推荐开放式阳光型碳弧灯（取消了密闭式紫外型碳弧灯），碳弧灯的光谱能量分布比较接近太阳光，但在370～390 nm波段的紫外线比较集中加强。碳弧灯模拟性虽不及氙灯，但加倍速率比氙灯高。碳弧灯选择合适的滤光器能滤掉大部分短波辐射。

③ 荧光紫外灯　主要推荐UV-A和UV-B两种灯型，其中UV-B应用较多。UV-A灯，光的峰值波长位于317～365 nm附近，且在达到地面的太阳光中所不存在的300 nm以下波段具有相当的能量。因此，荧光灯常会产生与太阳光不同的反应机理，模拟性较差，但加倍速率很高。

2）温度　空气温度的选择，以材料使用环境最高气温为依据，比其稍高一些，常选50℃左右。黑板温度的选择



以材料在使用环境中材料表面最高温度为依据，比其稍高，多选 63℃ ± 3℃。

3）相对湿度　相对湿度对材料老化的影响因材料品种不同而异，以材料在使用环境所在地年平均相对湿度为依据，通常在 50～70%范围内选择。

4）降雨（喷水）或凝露周期　降雨（喷水）条件的选择，以自然气候的降雨数据为依据。国际上降雨（喷水）周期［降雨（喷水）时间/不降雨（喷水）］多选 18 min/102 min 或 12 min/48 min，也有选 3 min/17 min 及 5 min/25 min 的。

人工老化降雨（喷水）不用自来水，采用蒸馏水或去离子水。

（3）试样

1）形状与制备　暴露试样的尺寸是根据暴露后测试性能有关试验方法要求确定。某些试验的试样（如边缘易分层的层合制品样），也可以片状或其他形式暴露，然后按试验要求裁样。对粒状、碎片状、粉状或其他未加工状态的聚合物树脂等则按规定的（或协商的）制样方法制成标准试样。

2）试样数量　试样数量对每个试验条件或暴露阶段而言，由暴露后测试性能的试验方法确定。以此乘以暴露阶段数并加上测定初始值的需要量可确定所需试样总数。如果有关试验方法没有规定暴露试样数量，则每个暴露阶段的每种材料至少准备三个重复试验的试样（力学性能的测试推荐准备两倍于相应测试方法所需的试样量，因为塑料老化后的力学性能在测试时会有较大的分散性）。

每个暴露试验应包括一个已知耐候性的参照试样。

3）储存和状态调节　试样在测试前要进行适当的状态调节。对比试样应贮存在正常实验室条件下的黑暗处，或按 GB 2918—82《塑料试样状态调节和试验标准环境》规定的某一标准环境中。对贮存黑暗中会改变颜色的试样，暴露后要尽快目测对比颜色改变。

（4）试验条件和步骤

试验所控制的具体条件和操作步骤，如试样的固定、暴露、滤光片更换清洗，辐照量测定及暴露后试样性能变化的测定均依据所选的特定暴露方法而定，详见有关标准 GB/T 16422.1-4，在此不另述。

3.6　硫化橡胶或热塑性橡胶直接自然气候老化试验方法

3.6.1　标准方法

本项测试的标准方法为 GB/T 3511—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶直接自然气候老化试验方法》。

3.6.2　方法要点

（1）试验装置

1）暴露架　用作暴露试样的支架，架面与水平面有一固定的倾斜角（图 6.3-2）。可用不锈钢、铝合金或钢材等材料制成，但钢材表面要用防腐涂层。

2）试样架　装置试样的小框架可用合金铝、不锈钢、木材或其他惰性材料制成。铜或铁等有害金属材料不能与试样直接接触。

3）测定气象的仪器

① 总日射仪要达到气象部门规定要求，按仪器规定的校准时间校准。

② 总紫外辐射仪可接收 300～400 nm 紫外光波的辐射，按仪器规定的校准时间校准。

③ 蓝色毛织物标准　按 GB 730—1998 规定使用蓝色毛织物标准。

④ 温度和湿度测定仪　符合气象部门使用的温度和湿度记录仪。

⑤ 气象资料也可向当地气象部门索取。

（2）试样

1）试样的制备应符合 GB/T 9865.1 的规定。

2）从暴露后的试片上裁取试样要离安装固定材料至少 20 mm。

3）采用哑铃型试样应符合 GB/T 528 有关规定。

4）测定老化前和老化后性能的试样的数量通常采用五个，但有效试样不应少于三个。

5）测定颜色变化的试样表面应提供足够平直的表面。

（3）试验条件

1）暴露场地应能代表某类型气候特征的最严酷条件。

2）暴露场地应平坦空旷，远离树木和建筑物，树木和建筑物与场地边沿的距离至少为该障碍物高度的 3 倍。

3）暴露场地应保持自然状态，如有草长高时需要经常修剪。

4）暴露架应固定，架面朝正南，试样离地面不少于 0.5 m。

5）试样暴露角可以选用 45°角、暴露地点的地理纬度角、90°角或 0°～10°角。

6）试样在不受应力自由状态下装置在试样固定架上。

7）试样如果需在变形下暴露，在无规定拉伸程度时，一般采用拉伸试样 20%。

（4）暴露时间

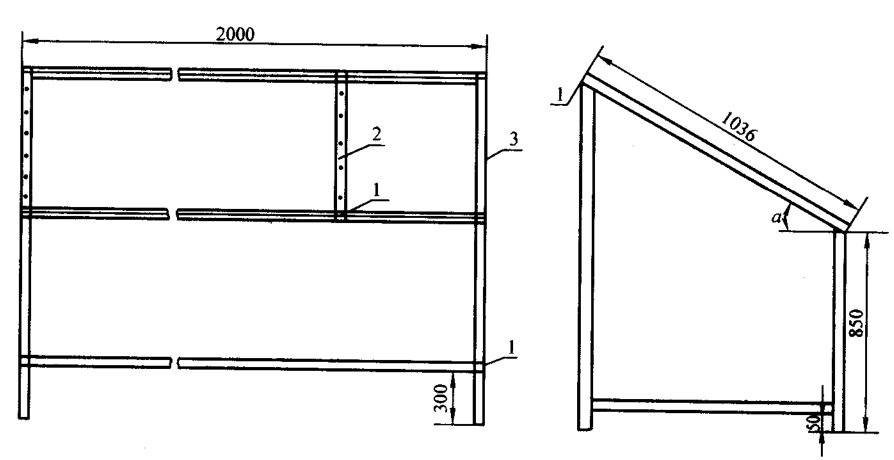


图 6.3-2　固定角度的暴露架

1—螺栓；2—扁钢（40×4）mm，3—骨架（30×30×4）mm 角钢；α—架面倾斜角



1）暴露时间的长短取决于橡胶材料耐老化性能，从下列选取适合的暴露时间。

月：1、3、6、9；年：1、1.5、2、3、4、6。

2）投试时间一般选在春末开始。

（5）试验步骤

1）试样按试验要求装置在试样架后，然后安装在暴露架上，并开始计算暴露时间。

2）仪器测定辐射剂量：总日射表和紫外辐射表放置在暴露试样架的附近，且平行于暴露架的平面。

3）蓝色羊毛标准测定辐射剂量：按 GB/T 3511—2001 附录 A 进行。

4）每天检查温度和湿度记录仪是否正常记录。

5）测定物理性能的试样应按 GB/T 2941 规定进行环境调节，然后按相应测试标准的要求测定。

6）颜色变化测定

① 仪器测定　测定颜色变化按 GB/T 8424 规定进行。

② 目测法测定　目测法按 GB 250 的有关规定进行。

③ 其他外观变化　裂纹、粉化、微生物生长和析出物等项目按 GB/T 3511—2001 附录 B 规定进行测定。

（6）结果表示

1）颜色变化

① 仪器法测定　试样的色差评级按 GB/T 8424 表示。

② 目测法测定　比较试样的色差，如果对照看到在灰卡 2 个级别之间，记录中间等级。

2）其他外观变化

① 未拉伸试样外观变化按 GB/T 3511—2001 附录 B 中表 B1 进行评级。

② 拉伸试样裂纹等级按 GB/T 3511—2001 附录 B 中的表 B2 进行评级。

3）物理性能变化　原始性能变化值用如下任一种方法表示：

原始值的变化百分率：

$$\frac{P-P_x}{P}\times 100\% \tag{6.3-42}$$

式中，P 为原始试样性能测定值；P_x 为原始试样老化后的性能测定值。

原始值的百分率：

$$\frac{P_x}{P}\times 100\% \tag{6.3-43}$$

性能变化：

$$P-P_x \tag{6.3-44}$$

3.7　硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验

3.7.1　标准方法

本项测试的标准方法为 GB/T 3512—2001《硫化橡胶或热塑性橡胶热空气加速老化和耐热试验》。

3.7.2　方法要点

（1）试验装置

橡胶试样采用热空气老化箱进行试验，老化箱应符合下列要求：

1）具有强制空气循环装置，空气流速 0.5 m/s～1.5 m/s，试样的最小表面积正对气流以避免干扰空气流速；

2）老化箱的尺寸大小应满足样品的总体积不超过老化箱有效容积的 10%，悬挂试样的间距至少为 10 mm，试样与老化箱壁至少相距 50 mm；

3）必须有温度控制装置，保证试样的温度保持在规定的试验温度的公差范围内；

4）加热室内有测温装置记录实际加热温度；

5）在加热室结构中不得使用铜或铜合金；

6）老化箱的空气置换次数为每小时三次到十次；

7）空气进入老化箱前应加热到老化箱规定的试验温度的公差范围内。

（2）试样

1）试样制备应符合 GB/T 9865.1 的规定。

2）热空气加速老化和耐热试验使用按 GB/T 2941 的规定进行状态调节后的试样，不使用完整的制品或试片。

3）老化后的试样不能进行机械、化学或热处理。

4）测定老化前和老化后的试样数量通常采用五个，但不应少于三个。

5）只有尺寸规格相同的试样才能作比较。

在加热前测量试样尺寸，只要有可能应在老化后作标记，标记不能在试样的任何临界表面内使用，并且不能损伤到试样或加热时被分解。

为了防止硫磺、抗氧剂、过氧化物或增塑剂的迁移，避免在同一老化箱内同时加热不同类型的橡胶试样。建议只有下列类型的材料可一起加热。

① 相同类型的聚合物；

② 含有同类型的促进剂或硫磺和促进剂的比率近似相同的硫化橡胶；

③ 含有同类型抗氧剂的橡胶；

④ 含有同类型同份量增塑剂的橡胶。

（3）试验条件

试验中试样获得给定老化程度所需要的时间取决于试样的橡胶的类型。

所用的试验周期应使试样的老化不致降低到妨碍试样物理性能的最终测定。

在使用高温老化导致的降解机理与在使用温度时发生的降解机理有差别时，此试验结果无效。

1）热空气加速老化　试验温度按 GB/T 2941 的规定选择或有关人员之间商定；老化时间可选为 24、48、72、96、168 h 或 168 h 的倍数。

2）耐热试验　试验温度按 GB/T 2941 的规定或由有关人员之间商定，试验温度应能代表试样的使用温度；老化时间可选为 24、48、72、96、168 h 或 168 h 的倍数。

（4）试验步骤

1）将老化箱调至试验温度，把试样呈自由状态悬挂在老化箱中进行试验。

2）试样放入老化箱即开始计算老化时间，到达规定时间时，取出试样。

3）取出的试样按 GB/T 2941 的规定进行环境调节 16 h～144 h。

4）有关性能的测定按相应测试标准的规定进行。

（5）结果表示

1）性能变化率按式（6.3-45）计算：

$$P=\frac{X_a-X_0}{X_0}\times 100\% \tag{6.3-45}$$

式中，P 为性能变化率，%；X_a 为试样老化后的性能测定值；X_0 为试样老化前的性能测定值。

2）硬度变化按式（6.3-46）计算：

$$H=X_a-X_0 \tag{6.3-46}$$

式中，H 为硬度变化；X_a 为试样老化后的硬度测定值；X_0 为试样老化前的硬度测定值。

3.8　涂层自然气候暴露试验

3.8.1　标准方法

本项测试的标准方法为 GB/T 9276—1996《涂层自然气候曝露试验方法》。



3.8.2 方法要点

（1）曝露试验场

1）曝露试验场应选择在能代表各种气候类型最严酷的地区或在受试产品实际使用环境条件下建立。

2）曝露场地应平坦、空旷、不积水、草高不应超过0.3 m。

3）曝露场附近应无工厂烟囱和能散发大量腐蚀性化学气体的设施，避免局部严重污染的影响。

4）工业气候曝露场应设在工厂区内。盐雾气候曝露场应建立在海边或海岛上。

5）曝露试验场内要设置气象观测仪器，位于国家气象站邻近的曝露场，可直接利用该站的观测资料。气象资料主要包括：气温、湿度、日照时数、太阳辐射量、降雨量、风速、风向等。曝露试验场的气候见GB/T 9276—1996附录A。

（2）曝露试验架及安放方法

1）曝露架是摆设在曝露场内用于曝露试样的支架，应由不影响试验结果的惰性材料，如木材、钢筋混凝土、铝合金或经涂刷防腐涂料的钢材制成。结构力求坚固，经得起当地最大风力的吹刮。

2）曝露架的构造见图6.3-3和图6.3-4。图6.3-4是固定角度的曝露架，图6.3-5是可调角度的曝露架。

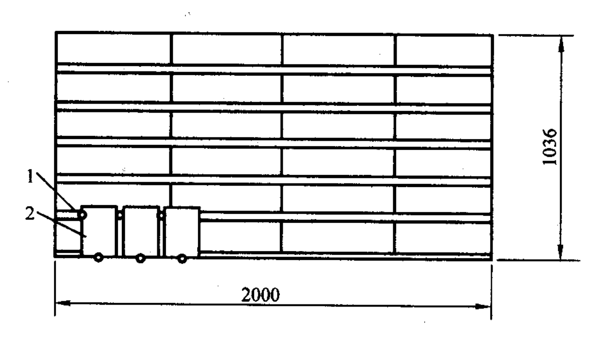
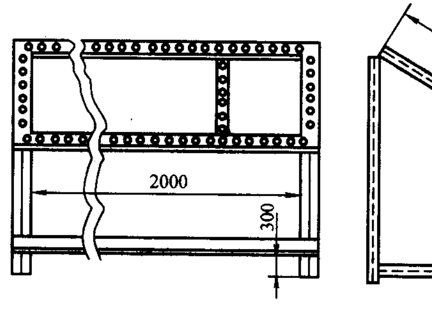


图6.3-3　曝露架面

1—瓷绝缘子；2—试验样板



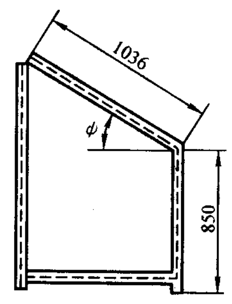


图6.3-4　固定角度曝露架

骨架全部采用30 mm×4 mm的角钢

ψ—曝露角度

3）曝露架内的样板应与金属绝缘，并尽可能不与木材或多孔材料接触。推荐使用瓷绝缘子来固定样板。瓷绝缘子固定在架面上，样板被放置在三个瓷绝缘子的凹槽中，并能上下移动。

4）曝露架的摆放应保证架子空间自由通风，避免互相遮挡阳光和便于工作，行距一般不小于1 m。

5）曝露架的底端离地面不小于0.5 m。

6）曝露架面向赤道，并与地平线成45°曝露样板。为使样板表面接受最大的太阳辐射量，应把曝露架面与地平线成当地纬度角摆放。

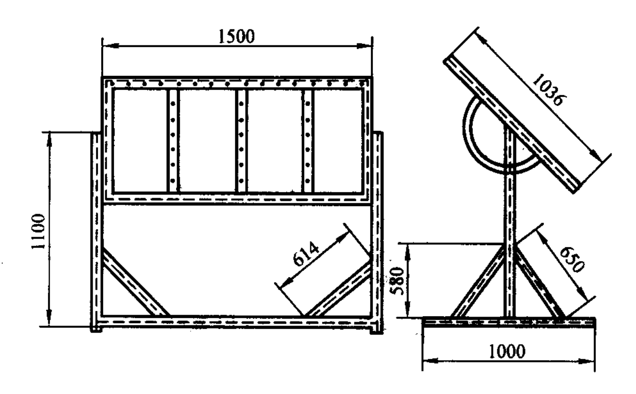


图6.3-5　可调角度的曝露架

（3）试验样板

1）自然气候曝露试验的试样，按GB 3186规定进行采样。

2）试验用底材应使用实际使用的底材，其处理方法按GB/T 9271要求进行。经商定也可使用其他底材和处理方法。

3）除非另有商定，样板的面积应不小于0.03 m²，边长不应小于100 mm。一般规定为250 mm×150 mm。

4）样板的制备及厚度

① 涂膜的制备及厚度应参照各种受试产品标准规定进行。涂膜的厚度要求见表6.3-17。

表6.3-17　自然曝露试验涂膜厚度要求

涂膜	一般涂料	低固体分、低黏度涂料	乙烯磷化底漆
底漆	两道共（40±5）μm	两道共（30±5）μm	一道(10±2)μm
面漆	两道共（60±5）μm	两道共（40±5）μm	
总厚度	（100±10）μm	（70±10）μm	

② 涂膜厚度的测定按GB/T 13452.2的规定进行。

③ 在最后一道涂膜完全干燥后，用耐候性良好的涂料涂覆样板的背面及封边，封边宽度一般规定为5 mm。

④ 样板制备完毕，应把样板放置在GB 9278规定的条件下进行状态调节。烘干型涂料处置一天，自干型涂料处置七天，然后投入试验。

⑤ 每一个涂料品种，同时用同样的施工方法制备两块曝露样板和一块对照用标准样板，标准样板不封边，并保存在室内通风、干燥、不受光照的地方。

（4）试验步骤

1）样板经规定状态调节时间之后，应先观测涂膜外观，如光泽、颜色以及要求测定的物理机械性能，并作好原始记录，主要包括：底材种类、底，面涂料名称、原始光泽、底漆厚度、总厚度、漆膜表面状态以及投试日期等。

2）曝露试验的结果会随投试季节而改变，尽管这种影响会随曝露时间的延长而减少。当曝露周期少于一年时，若需获得产品的完整特性，则应在六个月后对该样板进行一次重复试验。曝露投试季节一般规定在每年春末夏初。

3）以年和月作为曝露试验的时间单位。如无特殊规定，投试三个月内，每半个月检查一次；投试三个月后至一年，每月检查一次；超过一年后，每三个月检查一次。也可使用样板表面接受一定的太阳辐射量作为曝露周期。当天气骤变时，应随时检查，如有异常现象应作记录或拍照。

4）如果规定在一定的曝露周期，洗涤整个或一部分样板，则在检查前用棉纱在自来水中冲洗，晾干后检查；若规定需对样板进行抛光的，则要用规定的抛光剂进行抛光处理，然后进行检查。

5）样板的曝露期限，可按产品标准的要求或提出预计时间（月、年），也可使用样板接受的太阳辐射量作为曝露



期限，也可规定曝露样板达到某一老化破坏程度作为曝露期限。

6）作为腐蚀试验的样板，投试前按产品标准规定在该涂膜上划一道深可见底的划痕，宽度为0.5～1 mm，并检查划痕两边的破坏情况。

7）曝露样板按GB/T 9754、GB/T 9761和GB/T 11186.2测量光泽和颜色，涂层的老化评价按GB/T 9277进行。

8）位于风沙、灰尘较多的曝露试验场，应经常用软扫帚打扫样板表面，使样板充分受到大气因素的作用。

3.9 漆膜人工气候老化和人工辐射暴露

3.9.1 标准方法

本项测试的标准方法为GB/T 1865—1997《色漆和清漆 人工气候老化和人工辐射暴露（滤过的氙弧辐射）。

3.9.2 方法要点

（1）仪器和设备

1）试验箱　试验箱应由耐腐蚀材料制成，其内装置包括有滤光系统的辐射源、温湿度调节系统、试板架等。

2）辐射源和滤光系统　氙弧灯被用作光辐射源，辐射光应经滤光系统，使辐照度在试板架平面的相对光谱能量分布与太阳的紫外光和可见光辐射近似（方法1，表6.3-18）或与通过3 mm厚窗玻璃滤过的太阳紫外光和可见光辐射近似（方法2，表6.3-19）。

表6.3-18　人工气候老化的相对光谱能量分布（方法1）

波长 λ/nm	相对辐照度①/%
λ<290	0
290≤λ≤320	0.6±0.2②
320<λ≤360	4.2±0.5
360<λ≤400	6.2±1.0
290≤λ≤800	100

① 相对于波长范围从290 nm至800 nm的辐照度（见GB/T 1865—1997附录B表B1）。

② 具有吸收波长低于300 nm的试样暴露低于300 nm的辐射时，其受的作用会大于自然气候条件下的作用。

表6.3-19　窗玻璃下人工辐射暴露的相对光谱能量分布（方法2）

波长 λ/nm	相对辐照度①/%
λ<300	0
300≤λ≤320	≤0.1
320<λ≤360	3.0±0.5
360<λ≤400	6.0±1.0
300≤λ≤800	100

① 相对波长范围从300 nm至800 nm的辐照度，见GB/T 1865—1997附录B表B2。

应选择辐射通量，以使试板架平面在290 nm至800 nm波长之间的平均辐照度为550 W/m^2。

作用于各试板整个区域上任何点的辐照度E的变化不应大于整个区域总辐照度算术平均值的±10%。为使氙弧灯操作时形成的臭氧不进入试验箱，应进行排风。

为了进一步加速老化，如果对于特定受试涂层与自然气候老化的相互关系是已知的，则可由有关双方商定各种不同于上述相对光谱能量分布和辐照度的条件。这样可以通过增加辐照度或通过以规定方式移动光谱能量分布波段的短波终端，缩短波长来实现进一步加速老化。

氙弧灯和滤光器的老化导致操作过程中相对光谱能量分布变化和辐照度的降低。更新灯和滤光器会使光谱能量分布和辐照度保持恒定。也可通过调整设备使辐照度保持恒定。应遵守仪器设备制造厂的说明书。

3）试验箱温湿度调节系统　试验箱中空气的温度和相对湿度采用防止直接辐射的温度和湿度传感器来监控，使试验箱保持规定的黑标准温度、湿度。

在试验箱中应流通无尘空气，应使用蒸馏水或软化水使相对湿度保持在规定的范围内。

4）润湿试板用的装置　润湿试板的目的是模拟户外环境的降雨和凝露作用。试板的受试表面的润湿方式有表面用水喷淋和试验箱有水溢流两种。

如果试板围绕辐射源旋转，喷水的喷嘴的排布应当使每块试板都能满足规定的要求。

用于润湿的蒸馏水应符合GB 6682实验室用水二级水的要求，电导率低于2 μS/cm而且蒸馏残留物少于1×10^{-6}。

不应采用循环水，除非经过滤到GB 6682二级纯度水要求，否则有在试板表面上形成沉积物的危险，这种沉积物可导致产生不可靠的结果。供水槽、供水管和喷嘴应由防腐材料制造。

5）试板架　试板架应由惰性材料制造。

6）黑标准温度计　黑标准温度计由70 mm×40 mm×0.5 mm不锈钢板组成，此板朝辐射源的表面应涂有能吸收波长2 500 nm内全部入射的辐射光的93%、有良好耐老化性能的平整黑涂层。温度通过装在背面的中央与板有良好热接触的电传感器测量。背面装有5 mm厚的聚偏氟乙烯（PVDF）板，使传感器区域留有密闭的空气空间，传感器和PVDF板的凹槽之间的距离约为1 mm，PVDF板的长度和宽度应保证黑标准温度计的金属板和试板之间没有金属对金属的热接触，离试板架的金属固定架四边至少为4 mm。

除了黑标准温度计，还推荐采用类似设计的白标准温度计，表面应涂有在300 nm～1 000 nm波长范围至少有90%反射率，在1 000 nm～2 000 nm波长范围至少有60%反射率，具有良好耐老化性能的白色涂层。

7）辐射量测定仪　试验箱中试板表面的辐照度E和暴露辐射能H应采用具有2π球面角视场和良好余弦对应曲线的光电接受器池的辐射量测定仪进行测量。辐射量测定仪应根据GB/T 1865—1997附录B1光谱分布进行校准。应按制造厂说明书检查校准值。

（2）试板的制备

按GB/T 1765进行。

制备试板所用底材通常应是实际使用底材（例如水泥板、木板、金属板、塑料板）。涂料的施涂和干燥方法应是实际使用的常用的厚度和常用的方法。

除非另有商定或规定，应采用符合GB/T 9271规定的标准板作为试验涂层的底材。最好采用尺寸适合于试验箱试板架的平整试板。

试板的正面涂受试材料涂层或涂料体系。必要时，试板的背面和四边涂以机械强度高的保护漆涂层。

烘烤漆应按实际使用的同样条件干燥，空气中自干涂漆试板应水平放置在温度为（23±2）℃，相对湿度为（50±5）%的条件下干燥。干燥时间和随后存放时间应按规定。

所有试板应以适宜方式作永久性标志。试验涂层的厚度应按GB/T 13452.2规定测定。

试验在按一系列不同周期进行测试的情况下每种涂料应制备适当数量的试板。

对于存放在暗处依然敏感的类似醇酸漆类涂层应按有关双方商定的条件存放。

（3）操作步骤

1）试板的放置及暴露　将试板放在试板架上，周围空气要流通，可以商定试板在试板架上排列位置以有规律间隔时间改变，例如上排和下排进行交换。

把辐射量测定仪，黑标准温度计装在试验箱框架上，无论采用连续式运行或者非连续式运行，采用方法1或方法2，都连续使用黑标准温度计。

如果以非连续方式操作时，通过试板架旋转180°角，使试板转离辐射源又转向辐射源来产生辐照度的周期性变化。

可以采取试板和参照试样一起暴露。因不同类型设备、相对光谱能量分布范围内辐照度的光谱分布的变化、不同的试板温度等参数对涂层的老化有明显的影响，为避免试验过程中所有各相关参数差异的影响，采取方法之一就是在同一设备和同一条件下暴露参照试样。参照试样的化学结构和老化状况方面应尽可能与试验涂层相类似。

2）黑标准温度　黑标准温度通常的试验控制在（65±2）℃。当选测颜色变化项目进行试验时，则使用（55±2）℃。在较高温度时，会发生漆基大量降解，导致粉化和失光，难以正确评定颜色变化。

如在暴露过程中，试板受到周期性的润湿度，应在每次干燥阶段末尾测量黑标准温度，即使非连续式光照，也连续使用黑标准温度计。

3）试板的润湿和试验箱中的相对湿度　除非另有商定，按表6.3-20操作程式A和B的规定周期润湿样板，或按操作程式C和D的规定使试验箱中的相对湿度保持恒定。

表6.3-20　试板润湿操作程式

试验类型	人工气候老化		人工辐射暴露	
操作程式	A	B	C	D
操作方式	连续光照	非连续光照	连续光照	非连续光照
润湿时间/min	18	18	—	—
干燥周期/min	102	102	持久	持久
干燥期间的相对湿度/%	60～80	60～80	40～60	40～60

润湿过程中，辐射暴露不应中断。

对于特殊用漆，可商定其他操作程式，但应在试验报告中说明。例如砖石用漆，由3 min润湿时间和17 min干燥时间组成的一种喷雾循环操作程式发现较满意。

4）试验时间　试验一直进行到：①试板表面已经受到商定的辐射暴露；②符合商定或规定的老化标准（试验期间不同阶段取出试板进行检查，并通过绘制老化曲线来决定终点）。

不能规定出能够适于所有类型涂层的试验时间或试验程序表，应按特定情况由有关双方商定。一般每次评定取两块试板。

试板的试验应连续进行，除非清洗或交换氙灯或滤光器系统，或者试验到各阶段取出试板时，可以中断。

5）试验结果　有关双方应商定涂层在暴露前、暴露过程中和暴露后应当试验哪些性能，以及应采用哪些适当标准。如果无特别的商定，则应按GB/T 1766进行评定。

除非有关双方另有商定，中间各次检查时，试板不应洗涤或磨光。

对于涂层的最终检查，有关双方应商定测定哪些性能项目或变化指标，测定的表面是否要洗涤或者抛光。

测定性能的每个值应能清楚地表示各种性能的中间结果和渐进的变化情况。如有需要，结果可以与未暴露对比试样或同时暴露的参照试样的各性能值相比较的形式给出。如多阶段测试，中间检查的结果和最终检查的结果应以表格形式或用辐射暴露函数的图解形式给出。

编写：周润培（华东理工大学）
钱建华（华东理工大学）



参考文献

1 桂立丰总主编．机械工程材料测试手册：腐蚀与摩擦学卷．沈阳：辽宁科学技术出版社，2002

2 黄嘉琥，吴剑主编．耐腐蚀铸锻材料应用手册．北京：机械工业出版社，1991

3 火时中编著．电化学保护．北京：化学工业出版社，1988

4 Evans U.R et al. Corrosion and Its Prevention at Bimetallic Contacts. Brochure Published by Her Majesty's Stationery Office. London，1956

5 R.Parkins．尤利格腐蚀手册．北京：化学工业出版社，2005

6 王荣．金属材料的腐蚀疲劳．西安：西北工业大学出版社，2001

7 D.W．范克雷维伦．聚合物性质．许元泽等译．北京：科学出版社，1981

8 潘祖仁，孙经武主编．高分子化学．北京：化学工业出版社，1980年

9 刘植溶．汤华远．郑亚丽主编．橡胶工业手册：第八分册．北京：化学工业出版社，1992

10 于富成，张小丽主编．橡胶生产物理化学试验分析检测技术、操作技术与标准规范全书．北京：当代中国音像出版社，2003

11 倪玉德主编．涂料制造技术．北京：化学工业出版社，2003

12 化工部合成材料研究院，金海化工有限公司编．聚合物防老化实用手册．北京：化学工业出版社，1999

13 周维祥主编．塑料测试技术．北京：化学工业出版社，2003



中国材料工程大典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第26卷 材料表征与检测技术

第7篇

金相分析

主编 唐汝钧 李晋
编写 巴发海 陆慧 龚应时
王荣 杨力 李晋
审稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会





第1章　概　　述

伴随着钢铁材料在人类社会的出现和发展，人们出于对钢铁材料研究开发和制造的需要逐渐对其物质的内部构造和组织状态越来越感兴趣，于是金相学的萌芽开始出现。然而，直到光学显微镜和照相等技术的发明才在真正意义上使人们对钢铁材料显微结构的分析成为必要和可能。今天随着计算机技术、电子技术和信息技术的迅猛发展，新材料研究的不断深入，金相学范畴也发生了巨大的变化并有了新的内涵，从最初简单的形貌观察转向结合电子化、信息化手段对物质的变化进行细微深入的分析和探究，不断推动材料的革命性发展和创新。可以说，在一定程度上金相学的发展也是社会发展和科学技术发展的一个缩影。

概括起来金相学的应用领域和重要性主要体现在下述几个方面。

1）选材　材料的显微组织与性能存在一定的对应关系，据此，设计过程应选择能够满足设计要求的材料，确保成品零件或构件达到设计的性能要求和满足服役环境。

2）较核　包括原材料较核和工艺较核。前者用以判断原材料是否满足国家或协议规定的技术标准。后者则用以对新产品试制过程或新工艺方法进行检验，以判定工艺过程的正确性、合理性和先进性。

3）抽检　产品制造流程对半成品进行金相检验，确保产品的显微组织满足下道工序的加工要求。实现对产品制造中间过程的质量监控以及成品的质量检验。

4）工艺评定　判定和鉴别产品制造工艺的合格与否以及是否满足相应的工艺标准和规范。

5）在役评价　在役条件下，零件受环境条件的影响和作用其内部和表面的显微组织会发生一定的变化，如微裂纹、腐蚀、蠕变等。金相检验可以提供微观组织的定量变化，从而为在役零件的安全性、可靠性以及零件的在役寿命评价提供科学依据。

6）失效分析　金相检验是失效分析的重要手段之一。金相检验能够发现工艺性和材料性缺陷，从而为失效原因的分析提供宏观和微观的分析依据。

7）研究手段　通过研究材料微观组织的变化，可以分析和推测材料性能的演化规律，为调整研究方向和工艺提供重要的依据。

21世纪科学技术的高速发展为金相学带来了新的机遇和发展契机。航空、航天、国防等对新材料新技术的开发和研制需求凸现，从这个意义上讲，金相以及金相检验技术发挥作用的空间和潜力将是巨大的。

1　金相学概述

金相学包括金相技术、金相检验和金相分析三方面的内容。金相技术主要是指金相试样的制备，光学显微镜及其附件的使用，金相组织的识别、定量测量及记录（摄像、录像、数字化图像处理和暗室技术）等实验技术。金相检验是指对试样的金相组织作出定性鉴别和定量测量的过程。金相分析通常是指在对材料研究中各种现象、质量控制中某种事件进行较广泛的金相检验后，把所得的资料运用金相原理加以综合分析，以得出科学的结论，如失效分析及材料热处理工艺确定等。

金相及其检验的基础和根据是金相学。纵观人类社会发展的历史，以工具为标志可以把人类社会历史分成石器时代、青铜器时代和钢铁时代，进入21世纪人类社会进入了以计算机技术为载体的高速发展的信息时代。金相学也由简单的观察描述发展到多学科、多系统集成的复杂学科。金相学在发展过程不同时期融入了不同学科的知识与技术。现代金相技术已经包括了光学、电子光学及其他物理方法。但最普遍日常使用的金相研究方法仍然是传统的光学显微镜法。传统金相发展十分活跃，包括制样新技术、设计精良的金相显微镜及近现代金相研究方法。

在本篇中仅指光学金相部分，围绕材料研究和制造对金相以及金相检验技术尽可能作了较为详尽的阐述，重点放在各种材料的组织鉴别方法及其对应的金相检验标准。

1.1　金相显微镜

光学金相显微镜是金相分析的主要仪器。第一个从微观的角度研究钢的组织结构采用的是斜照明生物显微镜，由此诞生了金相研究方法。之后，高倍油浸物镜、暗场照明方法、复消色差物镜开始引入金相显微镜，成像质量和观察效果得以大大提高。但仍然不是真正意义上的金相显微镜。直到1872年V.Vonlang将垂直照明器装在台式显微镜内，才使金相显微镜从生物显微镜中脱胎出来。1891年F.Osmond借助于垂直照明技术第一次摄取了放大300倍的珠光体照片。

金相显微镜与摄影技术的结合，导致第一代带摄影装置金相显微镜的出现。由于当时物镜质量尚不完善，像场弯曲十分显著，特别是初期的复消色差物镜，成像质量仍然不够好，设备相对也比较笨重。

20世纪60年代在金相显微镜中又引入了变焦光学系统，使不同放大倍数的观察与摄影操作变简单了。在目镜和物镜光程间设置中间透镜组，为金相显微镜不同照明方式的功能模块提供了方便，而且一台显微镜具有多种功能模块的附件，具有多种用途。随着科学的进步与计算设计的完善，物镜质量显著提高，金相专用的平场宽视域物镜的研制成功，在共轭焦面上经物镜放大的初像已相当平坦、清晰，无需长距离投影已可保证摄影质量。之后，电视技术引入光学显微系统，在监视器上可显示出显微组织图像，这对于进行显微组织的讨论和教学是十分有用的。另外采用了高分辨率的摄像头接收物镜放大的实像，它可与物镜分辨率相匹配，简化了电视显微镜的结构，降低了成本，为金相显微镜的进一步小型化提供了有利附件。

使用显微镜是为了鉴别肉眼无法分辨的微小细节。显然，鉴别率是光学显微镜重要的技术指标。可是对于金相研究来说，金相试样上的微小细节能否在显微镜上被分辨捡出，受制约的首先是景深而不是鉴别率。金相试样一般需要经化学侵蚀，使晶界或某些组成相被溶解形成凹陷沟坑，才能显示金相组织。一般浸蚀凹陷的深度有数微米到数十微米。高倍金相观察时轻浸蚀也会形成微米凹陷。光学显微镜的景深与物镜的数值孔径成反比，随着放大倍数的加大，景深迅速下降。尤其是用浸蚀法显示组织，试样上的凹陷深度一般达数微米，即使轻度浸蚀也有1 μm左右的深度，超过了油浸物镜的景深。因此，许多细节均在鉴别范围之外被“视而不见”。

共焦激光扫描显微镜是20世纪80年代后期推出的一种新型光学显微镜，意在解决光学显微镜景深不够深的缺点。它利用激光束扫描试样，其反射光束经物镜放大成像。与一般光学显微镜放大所不同的特点是，对高低起伏不同的试样，它仅产生某一等焦光学切面的放大像，散焦部分均为暗

黑。在实际操作中可连续改变聚焦平面，得到一系列光学切面的放大像，然后利用三维重建技术就可显示出完整的立体图像。这样不仅可解决光学显微镜景深浅的问题，而且分辨率也有所提高。若采用能透入试样的红外激光束，还可得到试样内部的切面像，但成本较高。

近年来，计算机数字处理技术的应用突破了光学显微镜常规观察和拍摄技术。数字摄像头采集的数字视频信号（显微图像）通过USB接口或1394接口传输至计算机中，高分辨率的显示器在显示清晰图像的同时被计算机专用软件所捕获，经过数字处理保存于硬盘上。对于不在同一平面上的视场也可通过多次采集景深扩展软件合成一幅清晰的平面显微图像。目前计算机数字图像处理和图像分析技术成为当代显微镜的主流配置。

目前的金相显微镜除了有传统的明、暗场照明外，还配置了偏光、微差干涉衬度、显微硬度及真空高温台等附件以及数字采集和图像处理的硬件和软件。为适应大型构件现场金相检验的需要，近年来出现了许多型号的现场金相显微镜，体积小巧，与笔记本电脑结合，无论构件的大小，无论野外或室内，都可不破坏构件实现对构件现场金相快速检验。现场金相设备的出现为解决现场质量检测以及大型构件制造过程的质量检测和控制提供了可行性和可能性。

1.2 制样技术

制样是金相观察的前提。金相试样绝大多数需要经过机械或手工磨抛，并经适当的浸蚀才能对其进行观察和分析。不正确的制样程序，会形成假像，即观察到的图像并不是真正的内部组织状态，而是伪组织。所以，正确的试样制备技术对于金相检验和分析具有重要的意义。

制样过程中金相抛光包含有磨粒刃口的切削作用，与磨料、织物的滚压擦光作用，试样在机械磨、抛过程中，表层发生了严重的塑性变形，这是造成伪组织的一个重要原因。为减少磨光、抛光过程表层的畸变程度，应尽量选取合适的工艺参数：磨料类型、粒度，抛光机转速（切削速度），磨抛压力与磨抛时间等。对铝合金等较软的金属抛光时滴入润滑剂，并力求尽量缩短磨光、抛光时间。采用低速、金刚石抛光、磨光技术，一般试样的制备时间10 min左右即已足够。目前，制样设备和制样技术比较成熟。国外有许多知名公司如德国的STRUES、丹麦的Buler等一直在研究和开发先进的系列化的金相制样设备，并推荐了适用于不同材料的制样规范，致力于压缩制样步骤，提高制样质量和缩短制样时间。制样设备精密化、自动化、抛光材料系列化、制备工艺规范化已经成为金相试样制备的国际水准。虽然国内也有一些专业生产厂进行金相制样设备的研制和销售。但整体技术水平和国外知名大公司相比还有较大的差距。

为适应陶瓷、复合材料等新材料研究的需要，开发了各种制样和组织显示的新技术，由此也推动了制样设备、制样材料的专业化生产水平。

浸蚀试剂是显示组织的重要手段。在浸蚀条件下试样的显微组织微观形态会呈现出不同的颜色（灰度）和形态，据此就可以对物相构成进行分析和判断。因此，不同的金属或合金类型、不同的显微组织、不同的观察目的需要采用不同的试剂，甚至需要采用不同试剂分阶段浸蚀，才能确定某一组成相。尽管能谱分析技术已经用来协助判断物相的结构，但如果不存在物相形态上的区别，鉴别起来也很难。因此，浸蚀技术及其试剂的研制也是金相制备技术的一个重要方面。迄今为止，金属和合金的浸蚀试剂已达数百种之多。此外，真空沉积、电解阳极、热染、真空阳极及磁浸等浸蚀技术也构成金相检验的辅助方法。其中值得重视的是恒电位控制法，它用于电解抛光不同金属或不同状态（铸造、形变、再结晶）的同种金属，对显微组织中的析出相、碳化物进行侵蚀或进行选择性浸蚀比一般的浸蚀方法不仅更准确、可靠，而且具有良好的重现性。

1.3 分析技术

Fe-C相图的出现有力的推动了金相分析技术的发展，金相分析从此成为材料研究和性能预测的永恒主题。

金相组织的分析和判定是金相检验的核心。大多数组成相的色彩和亮度是随组织显示技术的改变而变化的，所以需要综合形貌、色彩、分布及数量等信息作出定性、定量的判定。作为金相检验的依据，我国已相继发布和修订了包括国标和部标在内的金相检验标准100余种，内容涉及钢铁、非铁材料、冶金产品以及汽车、机床等各种典型零部件的金相检验，而且修订和更新速度也较快。常规的金相检验已经有各种金相检验标准可作为判定的依据。

国家金相检验标准中对金相组织的评定和分析方法已经作了明确而详细的规定，而且国家标准已逐步与国际标准接轨。如YB27—77《钢的晶粒度测定法》中对晶粒度的测定方法规定“一般采用比较法”，而修订后的GB/T 6394—2002《金属平均晶粒度测定法》就等效采用了美国标准（ANSI/ASTME 112—1996），它同时规定可采用比较法、面积法和截点法三种方法。对晶粒度的数值表示，除晶粒度级别指数外，还规定了平均截距、晶粒平均截面积和单位体积晶粒数等参数。同时还规定了晶粒度测定结果的置信度，并运用了数理统计方法来表达测定结果的可靠程度。目前，在我国很多国家实验室认可的检测机构中国际标准已经成为通用和法定的检测方法和判定依据，标志着中国加入WTO后金相分析方法和测试标准正在和国际标准接轨。

材料学的进展已逐渐揭示了组织与性能的定量关系，因此，金相分析的另一个重要任务就是定量测定显微组织参量，这就是定量金相分析。定量金相方法是在试样上测定组织参量，并运用体视学的基本关系推断或计算材料在三维空间的组织参量，其本质是利用点、线、面和体积等要素来描述显微组织的定量特征。由于测量误差正比于测量次数平方根的倒数，因此要提高测量精度，所需测量次数应以二次方律增长，而手工测量难以满足这一要求。自动图像分析系统（如图像分析仪、计算机数字图像处理系统）可借助于高性能的计算机数字图像处理技术完成成百上千次的重复测量和数据的统计计算，最终输出金相定量分析结果。图像分析技术相对于人工检测具有测量速度快、精度高的特点。而且无需冲印底片无需担心底片的拍摄质量，大大提高了工作效率。目前，国内外许多公司开发出了对应的金相分析的专用图像处理软件，如我国中科仪公司出品的金相分析系统完全能够借助于数字图像捕获和处理技术实现对显微组织的定量分析判定。如金属的平均晶粒度测定，夹杂物的定量数量、形状、平均尺寸及分布等。图像分析处理系统对试样的制备要求较高，因为它是依靠灰度或边界辨认识别的，故残留磨痕、抛光粉等异物的嵌入、浸蚀程度的过浅或过深、某些组织的剥落都会引起测量误差，尽管软件中已经考虑到这些影响因素，但误差仍然不可避免。为了提高分析和识别精度，除配备分辨率更到的显微镜外，必须保证良好的制样质量，各种组织的衬度要清晰分明，轮廓线应尽可能清晰、均匀，采用各种染色或选择性显示技术可取得较好的效果。

2 金相学的作用

金相分析是材料研究、材质评定、产品质量控制以及失效控制的重要手段之一。在众多分析测试技术中，金相分析具有设备简单、使用面广、成本低廉等优点，所以在新材料、新工艺的研究中发挥了重要的作用。近年来，随着我国





国民经济的高速发展，相应的对材质检验、质量仲裁和索赔以及产品零部件国产化等方面的需求逐年增多，金相检验起到了越来越重要的作用。

2.1 钢热处理工艺的研究

钢的热处理原理是以钢在加热和冷却过程中的相变为依据的，金相技术则是相变研究的重要实验手段。20世纪初，随着重型机械的发展，需要解决大截面零件通过热处理提高综合力学性能的问题。为此人们利用金相法研究了不同钢种在不同温度下的等温分解过程，并综合成等温转变曲线，从中引出了临界淬火速度的概念，并利用金相法研究了不同合金元素对淬透性的影响。研究结果对不同截面零件的选材及热处理工艺的制订起到了指导作用。

2.2 形状记忆合金的研制

形状记忆合金也是通过金相分析而发现的。人们对Cu-Zn合金作高温金相分析探明，马氏体针随温度的升降而消长，此类马氏体称为热弹性马氏体。随后又发现热弹性马氏体相变具有形状记忆效应。对母相具有某一形状的合金，在冷却时使之变形，再加热到临界点以上时，它又回复到原有形状，此即形状记忆效应。记忆合金的变形是以孪晶方式进行马氏体相变而实现的，再加热时马氏体逆转变为母相，其形状也随之复原。

由此可见，金相学揭示了材料成分、组织与性能之间的内在联系。材料科学工作者在新材料和新工艺的研究中，为避免盲目性，必须以金相分析作为研究的基本手段之一

2.3 产品的质量控制

产品生产过程中的每一个环节，从原材料的验收，加工工艺的控制，直至半成品及成品质量的评定等，都要分别按国标、部标或厂标等规定通过金相检验和其他相关的检验来确定合格与否，这也是全面质量管理的一个环节。正是生产过程中这一系列的金相检验，才使材料和产品的缺陷得以及时发现和纠正，从而保证成品的质量。例如某厂Q235钢冷镦螺钉产品表面出现许多扩张性麻点。为分析其成因，对各个工序的半制品进行了金相检验。发现$\phi3.9$ mm成品冷拔线材的表层存在粗大晶粒，结果使得材料塑性下降，导致初镦时在表面形成微裂纹，并在精镦时进一步扩张为麻点。于是检查线材的冷拔和退火工艺，发现存在临界变形度下的再结晶退火，这就是表面出现粗晶的原因。经过调整冷拔变形量，消除了粗晶组织，麻点缺陷也随之消失。这是一个比较系统的金相分析过程。它针对制造过程中的某一缺陷，进行了较多次金相检验，并利用塑性变形与再结晶原理，使分析得出的结论又经过生产的检验，充分显示了金相分析在控制产品质量方面的重要作用。

2.4 失效分析

机械装备和零件在使用过程中难以完全避免以变形、断裂、磨损及腐蚀等形式发生的失效。分析失效原因，并找出预防和补救措施，这就是失效分析。失效分析涉及众多学科和技术，需要广泛收集原始资料并运用多种技术手段进行测试分析。其中对于判别失效构件的原材料的冶金质量和加工质量以及使用过程中是否存在导致材料组织性能变化的异常工况等问题，金相分析是必不可少的手段，而某些失效事故也往往只须进行金相分析就可作出结论，例如焊接或铸造缺陷引起的失效等。

2.5 事故分析

金相技术应用于火灾事故的分析与举证在火灾原因鉴定领域已有30余年的应用历史。金相分析可建立起金属材料的宏观性能与内部微观组织结构相互对应的定性和定量的关系。将金相学的科学理论、分析技术和方法以及仪器设备应用于火灾事故原因鉴定，通过分析火灾事故中的机械构件、电气线路等的组织变化特征、断裂形式可以为事故原因鉴定提供科学技术手段，从而提高了事故鉴定的科学性、准确性和权威性。

按照金属学的基本原理，金属材料在不同的加热、保温和冷却条件下，所形成的金相组织不同，在火灾条件下产生的金相组织变化，必然和火灾的诸多因素存在内在的联系，这就是应用金相分析技术鉴定火灾原因的基本依据和思路．经历高温火灾的金属材料，其内部组织结构发生的变化与火灾时形成的加热、保温及冷却等条件密切相关。可以说，火场金属物证的金相组织是火灾过程的“凝固的记录”。分析这种“凝固的记录”可为认定火灾原因提供依据。通过火灾现场的金属熔痕与金属结晶、火场金属构件与塑性变形金属的回复与再结晶对火灾物证的金相分析，可以搞清火灾过程的许多重要特征和火灾原因。

金相分析与其他分析方法相比重复性好、可对比性和直观性强。目前我国应用金相分新技术检验火灾物证主要用于鉴定金属所在点的温度；鉴定电气线路引起的火灾；鉴定电器设备引起的火灾；鉴定金属材料的破坏形式。

此外，金相分析也可应用于重大安全事故如航天飞机、汽车事故等。

3 金相学发展方向与展望

彩色金相学及彩色金相技术作为显示金属显微组织的一种崭新方法，受到人们广泛重视。材料科学的进展对金相分析技术有了更高的要求。其一，要求大幅度提高放大倍率，以便于更好地观察合金内部组织细节，此要求由于电子显微镜日新月异的发展而得到解决。其二，要求提高鉴别和分析精确度，这也是物相判定和定量金相的需要。为了解决这个问题，克服传统蚀刻法的易产生假象和提供组织信息有限等缺点，20世纪40年代美国金相学家Berha等人发明了彩色金相技术，才使解决这一问题有了明确的方向，并日益受到金相工作研究者们的重视。

彩色金相技术把颜色光学、干涉膜金相学、电化学及各种彩色显示方法和彩色摄影技术融为一体，进而形成了自己一套完整的彩色金相理论、方法、体系。传统的金相检验方法是利用各种组织受浸蚀程度的不同显示成不同的灰度。这种黑白衬度对于那些反光能力只有细微差别的显微组织，在黑白金相上难以区分，甚至被掩盖。若采用彩色金相技术利用颜色和形貌的不同对合金相进行辨别和区分显示的效果可大幅度提高。彩色金相不仅鲜艳美观、衬度和清晰度高，而且弥补了黑白金相的不足，其鉴别组织准确可靠，拓宽了光学显微镜的使用范围，是金相测试技术的未来发展方向之一。但由于传统的化学蚀刻法应用时间长，且有不少很成熟的试剂，在一般情况下其组织也足够清晰，同时，彩色金相技术所用的浸蚀剂在一定程度上还存在着稳定性和重现性差以及成本高、操作复杂技术水平要求高等缺点，因而，彩色金相技术目前还没有像黑白技术一样推广和普及。

目前出现的半自动、全自动金相分析仪的工作效率可比人工提高十几倍到几十倍。但这些系统大多专用于某一特定材料系统，具有一定的局限性。而且采用专用的图像分析硬件设备价格十分昂贵，难以普及推广。

近年来计算机显微图像处理技术的研究方兴未艾。计算机显微图像处理技术与定量金相学分析方法的结合，正成为定量金相中主要的分析测试手段，并推动金相学研究向定量更科学、更准确方面发展。显微图像分析技术是一种新颖



的、专门用于组织颗粒甚至分子级的量值化分析研究的技术，该技术从硬件、软件构成到体系结构都要比通用的图像处理分析系统要求严格。金相组织显微图像分析技术成功实施的关键因素在于严格的光学显微镜及整套光路系统、高分辨率和高稳定度的CCD数码系统、一套完善的计算机图像处理算法。目前开发的定量分析系统尽管可以对金相进行数字化评判，但定量评价结果在一定程度上与人为的边界条件设置相关，可靠性有待进一步提高。而且，摄像头的分辨率一般低于物镜的分辨率，精度有所降低。计算机测定金相的特征参数并通过金相与材料性能之间关系，推断材料性能是近年来金相领域计算机自动化处理与分析的一个重要发展方向。

现代金相学与计算机、现代信息技术已经融为一体形成了金相学的另一个发展方向——金相数据库和智能专家系统。数据库中收集了大量的金相图片和图片的相关资料（如材料成分、处理状态、组织、金相图片浸蚀方法、放大倍数及其对应的力学性能等），借助于这种成分-组织-性能的相互关系数据库还可建立金属检验的专家系统。不但可以实现数据库的查询和对比分析，同时，专家系统还可对给定的环境变量实现专家功能。而且可以方便的实现二次开发。伴随着互联网技术的发展，在internet开放平台环境中还可实现数据库资源共享，从而提高资源的利用率和金相检验工作者的工作效率。目前，国内还没有相应的完善的数据库及其专家系统。尽管如此，数字化、信息化、网络化处理技术必将成为目前和未来金相检验的重要技术手段和发展方向。

随着我国工业高速发展，基于定量金相分析的寿命评估和材料性能综合评价与分析越来越多，国内一些科研教学单位和一些企业相继开发出了金相计算机辅助检测系统和分析系统，但是由于适应面较窄、价格昂贵、人机交互性差等原因而难以推广。近几年来新材料的应用日益增多，金相组织类型趋于复杂化，不同组织老化程度的鉴定很难通过单一因素来确定。为精确地了解组织和性能之间的关系，必须建立相应的物理和数学模型。基于金相检验的数据库和专家系统结合相关的理论模型实现对在役零件的寿命半定量计算和预测则是未来金相学一个重要研究和应用领域。

金相检验技术的集成化。各种仪器协同进行分析，相互印证。随着材料科学的进展，对金相技术有了更高的要求。光学显微镜虽然有简单方便的优点，但是它的分辨率不高、仅能观察金相组织中几十微米尺度的细节，揭示诸如材料中时效GP区、回火马氏体等超显微组织则有困难。扫描电镜的鉴别能力远高于光学显微镜而且有较高的放大倍率，人们可以很方便的进行微区显微组织形貌的仔细研究，同时配上X射线谱仪及电子能量谱仪后，还能进行小到几纳米范围的化学成分分析。借助于衍射花样分析，还可以定性和定量的鉴别物相和晶体结构。利用扫描电镜研究金相试样将得到更微细的细节，而且可与断口研究配合。但是扫描电镜图像与光学显微镜图像存在一定差别，二者相结合可以发挥光学高清晰度的优势以及扫描电镜对未知细节可高倍观察的优势。在科学研究中还常常借助于透射式电子显微镜观察更细微的内部结构，使用电子光学仪器进行金相研究的趋势已经是毋庸置疑的了。由此可见，这些电子光学分析仪器已经使我们对金属的显微组织结构的研究深入到原子的层次，成为现代金相学研究和新材料金相检验的重要辅助手段和综合判据来源。

随着新材料的不断出现，金相学的范围也逐渐扩大，并渗透到其他材料领域中去。在半导体材料的早期发展中，不少金相工作者参于其中；位错等晶体缺陷的概念主要是在金属研究中形成的，现在不但已经是半导体等晶体材料的一项质量指标，并也在地质矿物学中开始受到重视：G.P区是合金的固溶体中生成的溶质原子偏聚区，现在这一名词也已在矿物研究中得到应用。合金强化也已应用到高分子材料中去。另一方面，传统金相学也在在不断吸收其他领域的研究成果，不断研究相应的研究技术。如用分形的数学方法研究高温蠕变中的金相分维变化判断炉管的安全性等。

正如美国金属学会（ASM）对“金相学”的定义：金相学是涉及金属及合金组织与结构的科学，包括用肉眼、采用低倍放大镜、光学显微镜、电子显微镜及X射线衍射等各项技术”。所以广义金相学应包括：研究金属及其合金的组分（相图）、金相组织（宏观组织、显微组织与电子显微镜金相研究）、晶体结构与物性之间关系的一门科学。如果仅从“相’即成像技术考虑，狭义金相学，指研究金属与合金的相、组织（宏观、微观金相组织）与性能之间关系的一门科学。在金相组织内应包括常规金相组织与电子显微镜下金相组织的研究。由于透射电镜的普及率仍不高，所以我们目前使用较广的仍是传统的金相学，是以光学金相研究为基本内容的金相学。

历史在发展，金相学还在前进。随着科学技术的迅速发展，金相学也会不断以新的姿态出现。

编写：巴发海（上海材料研究所）



第2章　金相检验技术及设备

1　金相试样的制备

金相试样的制备包括取样和试样被检验面的加工两部分。每次金相检验都有其特定的检验目的。合理的取样，才能保证被检验对象具有充分的典型性（代表性）；正确和高质量地制备试样，才能确保显微组织的恰当显示及观察的真实性。金相试样的制备过程包含：取样及编号—镶嵌—研磨—抛光—组织显示等工序。

1.1　金相试样的选取

1.1.1　取样原则

金相取样包括选择试样和截取试样两部分。金相检验的目的是对原材料、中间产品或成品的质量检验及评定；零件制造工艺改革探索；新材料研制过程中的组织分析，生产过程中的废品分析；机械零部件和各种装备的失效分析等，它们相应的取样要求和方法也不尽相同，但主要是保证金相试样具有充分的典型性和真实性。

1.1.2　取样部位

选择取样部位，包括两个方面：从被检验物件上选定最具有代表性的部位切取试样；选定最具有代表性的被检验面（金相磨面）。在选择取样部位时，通常须考虑如下几点。

1）据送验者的要求，确定检验目的，从而确定所需检验项目。

2）所选部位（包括金相磨面的取向）应对检验项目所需要的组织特征反映得最充分，并且又能最容易地显现出来。

3）反映被检验件得各种缺陷、失效特征等最为充分。

4）充分考虑到试样的取向与被检验件（构件）的关系。多数情况下，构件组织和缺陷特征与试样在构件中的取向有关。构件的取向通常用于构件的纵向（轴向）和横向表示。

5）为以后可能作补充试验，尽可能留有必要的再取样余地。

6）所选的部位尽可能便于切取试样，并考虑到取样加工的经济性。

7）在充分考虑上述诸点的前提下，确定取样的数量（部位数及试样数）和每个试样尺寸、大小。为了制备试样的方便，一般试样的直径（或边长）及高度为10～15 mm。

（1）质量评定时的取样部位

对原材料检验、机械产品制造质量或工艺的评定、新材料研制及其工艺试验中的金相检验，都属于质量评定的金相检验。这类检验的取样部位，通常都须按照有关技术标准及文件的规定。

1）纵向面的检验项目

① 鉴别评定钢中非金属夹杂物的类型、形状、大小、数量、分布及其等级；

② 晶粒变形的程度；

③ 带状组织；

④ 碳化物的形状、分布及偏析情况；

⑤ 轴和曲轴等零件中不同截面的过渡区（“R角区”）的组织及各类缺陷；

⑥ 普通热处理件的显微组织。

2）横向面的检验项目

① 晶粒的大小；

② 表面氧化、脱碳层的组织及深度；

③ 机械零件心部及表面的各种冶金缺陷（疏松、缩孔等）；

④ 零件表面及心部的各种组织；

⑤ 表面淬火、化学热处理、镀层、喷涂层的组织及厚度。

3）铸件的取样部位　可分为从铸件试块上取样和从铸件本体上取样两种。在确定取样部位时应注意：

① 铸件试块的取样部位，一般应按铸件的有关技术规定执行，也可在经过力学性能试验后的拉伸试棒或冲击试样上取样。试样应取自试棒上没有发生塑性变形的部位。

② 铸件本体的取样，通常取自铸件的工作部位，或容易产生缺陷处如铸造“热节”。

③ 金相磨面的选择，由于铸件一般未经加工变形，故其磨面选择比较随意。常选择与工作面较接近的截面。

④ 有时铸件较大，根据检验目的的需要，可从铸件不同位置分别取数个试样。

4）焊接件的取样部位　焊接件的取样部位应包括焊缝金属、母材、熔合线及母材过热区等各部分在内。焊接件较小时，可取包含以上各区在内的同一块试样。若焊接件较大，会给制样带来不便，此时可按各组成区域分成几块试样，但各试样的金相磨面应处于同一截面上。

（2）失效分析件的取样部位

失效分析是综合性的工作，金相检验仅是其中的一部分。由于造成零件失效的影响因素及类型较多，因此对失效件金相检验选择取样部位带来了复杂性。通常应注意如下几点：

1）由于失效件的数量和零件上部位的限制，因此必须兼顾到各项试验取样的需要。取样部位的选择最好由参加分析各方面人员共同商讨来决定。

2）观察失效零件的宏观及显微组织，对判断失效分析与材质之间的关系是极有效的。为此需要作原材料质量和制造质量的金相分析，其取样部位可参照前述质量评定类取样方法。

3）裂纹的金相分析，是要观察裂纹的走向、分布、数量、裂纹内有无填入物、裂纹之间的互相位置以及裂纹与组织间的关系。取样部位一般根据主裂纹的位向而定，试样应包含裂纹，并且试样的磨面须与裂纹相垂直。

4）观察断面的断裂特征，可从断面的不同部位，如裂源区、断裂扩展区、最后瞬断区分别取样，并选择垂直于断面的截面作为金相磨面。

5）当断面上有不同颜色的腐蚀产物时，须用金相观察其腐蚀产物层的厚度、内部分层、致密或疏松情况、与基体金属组织之间的关系等。为此须在不同颜色及不同浓度的区域分别取样，以垂直于断面并包含腐蚀产物的截面作为金相磨面。

6）由于在分析过程中常可能需要再取样进行补充试验，因此初次取样时应尽量少取试样，多保留一些失效特征部分，为以后作补充试验留有足够的余地。

1.1.3　金相试样的截取

取样部位确定后，接着须采用合适的方法，将试样从被检件上截取下来，以便进一步加工成符合要求的金相试样。

常用的截取试样方法有：火焰切割、电弧切割、机械或手工锯截、剪板机剪切、机床车削、刨、铣、砂轮片切割机割截、线切割、电火化切割等。



不论用哪种方法切割，均应注意不能使试样由于变形或过热导致组织发生变化。对于适用高温切割的试样，必须除去热影响部分。

试样的尺寸通常可为 10 mm × 10 mm × 10 mm 方形或 ϕ10 mm × 10 mm圆柱形。

1.2 金相试样的镶嵌

遇到下列情况的试样，需要进行镶嵌以利磨光和抛光。

1) 尺寸过分细薄，如薄板、带、片、箔、薄管、细线、丝材等。

2) 需要检查表面薄层组织，如氧化层、脱碳层、渗碳层、氮化层、金属渗镀层等。

3) 因自动磨抛机的试样夹具对试样的尺寸有特定的要求，为了适应这些要求，须将试样镶嵌。

金相试样的镶嵌方法，可归结为机械镶嵌法、热压镶嵌法和冷镶嵌法。

1.2.1 机械镶嵌法

机械夹具的制作方法简单，制作用的材料通常为低碳钢、不锈钢、铜合金及铝合金等具有一定强度又有一定韧性且不易与被夹持材料发生化学作用的材料。机械夹具的形状主要根据被夹试样的外形、大小及夹持保护的要求决定。常用的夹具有平板夹具、环状夹具和专用夹具。

1.2.2 热压镶嵌法

热压镶嵌法是将试样埋入了装有镶嵌材料的圆形模具中，在加热加压的条件下使之固化成形。这是一种广泛使用的镶嵌方法，但它不适用于因受压和受热而发生组织变化的试样。热压镶嵌法需要用镶嵌机来完成。镶嵌材料通常用聚氯乙烯、聚苯乙烯和电木粉。

1.2.3 冷镶嵌法

冷镶嵌法是将配制一定固化剂的树脂注入一定的模具中，在室温静置一段时间固化而成。它不需要加热加压，无需专用的镶嵌机，所用的设备简单，价廉，并容易满足各种大小试样的先前要求。冷镶嵌法适用于那些不宜加热加压的试样、形状复杂的试样，以及具有多孔、多缝隙、较脆的试样。

冷镶嵌时用的器皿较简单，主要是模具、小烧杯（或瓷器皿）、玻璃搅拌棒和玻璃平板（或金属平板）等辅助用具。

冷镶嵌材料通常包括冷镶嵌树脂、固化剂和增硬填料三部分，使用时按一定比例调配。常用的冷镶嵌树脂有环氧树脂、聚脂树脂和丙烯树脂等。固化剂是以一定比例与冷镶嵌树脂调配后，才能使树脂达到固化作用的溶剂。不同的树脂需用不同的固化剂，常用者为胺类溶剂。

常用冷镶嵌硬化树脂的配方见表 7.2-1。使用时，应严格按照表中的配比调配。

表 7.2-1 常用冷镶嵌硬化树脂的配方

原料	用量/g	固化时间/h	备注
618 环氧树脂 邻苯二甲二酊酯 二乙烯三胺（或乙二胺）	100 15 10	室温：24 60℃：4～6	镶嵌较软或中等硬度的金属材料
618 环氧树脂 邻苯二甲酸二酊酯 二乙醇胺	100 15 12～14	室温：24 120℃：10 150℃：4～6	固化温度较高，收缩小，适宜镶嵌形状复杂的小孔和裂纹等试样
6101 环氧树脂 邻苯二甲酸二酊酯 间苯二胺 碳化硅粉或氧化铝粉（粒度尺寸≈40 μm）	100 15 15 适量	室温：24 80℃：6～8	镶嵌硬度高的试样或氮化层的试样。填充料的微粉可根据需要调整比例

1.3 金相试样的磨光

经截取或镶嵌后的金相试样，即可加以磨光。磨光是试样制备程序中十分重要的步骤。其目的在于：

1) 使试样的被检验面磨成初步平整光滑的表面；

2) 去除由于取样时造成的被检验表面的变形层。

试样的磨光可分为磨平、粗磨和细磨；方法可分为手工、机械和电化学磨光等。

1.3.1 磨平

取样时由截割获得的表面十分粗糙，变形层很深，必须经过磨平。通常用砂轮的侧面进行试样磨光，较易获得平整的磨面。磨光时需要注意用力平衡，对试样所施压力不宜过大，并需经常将试样浸水冷却，以免过热。磨光时应将试样沿砂轮的半径方向作移动磨削，以免磨出砂轮凹槽，影响以后试样的磨平。

1.3.2 粗磨

粗磨的目的是要把砂轮磨平时所产生的较粗磨痕或划痕以及较严重的表面变形层去除掉。粗磨选用由粗粒到细粒的砂纸逐级顺序磨削。一般经砂轮磨平的样品可从 150 号砂纸起磨。

1.3.2.1 手工粗磨操作

手工粗磨的设备和方法都较简单，将砂纸放在干净的玻璃平板上，左手压住砂纸，右手持试样，施适当压力在砂纸上作单向移动。每道砂纸推磨所需时间约 1～2 min。观察磨面上的磨痕粗细均匀、方向一致时，可认为该道砂纸粗磨完成，并更换细一号砂纸，再用如上方法进行推磨。

1.3.2.2 机械磨光和自动磨光

机械磨光时，转速不宜过快，试样上施加的压力要轻、均匀，经常要将试样浸水冷却，以防磨面过热。

自动磨抛机的试样要预先按该设备的试样夹具大小和形状进行镶嵌。自动磨抛机操作时应根据试样的硬度，选择磨光速度、压力、冷却液流量等重要参数。

1.3.3 细磨

细磨的目的是把粗磨时的磨痕去除，同时要消除粗磨造成的较严重的变形层，通过逐道细磨，使磨削变形层不断减薄，以达到最低程度，使在抛光时能很快地消除掉变形层，浸蚀后可显露出试样的真实组织。

细磨选用由粗粒到细粒的砂纸逐级顺序磨削。对于普通的钢铁材料用 01、02、03 干砂纸，或 400、500、600 号水砂纸即可。对于奥氏体或铁素体基体等材料，可磨至 04 干砂纸即可。对于奥氏体或铁素体基体等材料，可磨至 04 干砂纸；对于钛合金试样可磨至 05 干砂纸。

细磨也分为手工磨削、机械磨削和自动磨削三种。所用的工具和设备与粗磨用的设备相同。

细磨操作与粗磨无多大差别，但要注意细磨更要做好试样、操作者的手和工具或设备的清洁工作，勿使粗磨粒掉到细砂纸上去。

1.4 金相试样的抛光

试样在完成细磨后需进行抛光。抛光的目的是为了最终消除试样表面的细微划痕和形变扰乱层，形成镜面光滑的金相观察面。

抛光方法有机械抛光、自动抛光、电解抛光和化学抛光等。机械抛光具有设备简单、适用性较大等优点，得到广泛应用。自动抛光有对操作人员技能熟练程度的依赖性较少、抛光质量稳定、重现性好、便于掌握、工作效率高等优点。

1.4.1 机械抛光设备

机械抛光就是将试样放在抛光机的抛光盘上进行抛光，抛光盘上铺有抛光织物，抛光盘随电动机运动，试样磨面与



织物接触，借嵌在织物里抛光剂的研抛作用将试样磨面的磨痕完全去除，它适用于各种硬度的金属和合金试样。

目前常用的抛光机是旋转式抛光机，有单盘和双盘两种。抛光盘一般由铸铝、铸铜或不锈钢制成，盘的直径为200~300 mm。用手工抛光只能手持一个试样进行操作，在半自动和自动抛光机上，一般都带有专用的试样夹具，可以夹持几个至十几个试样同时进行抛光。

1.4.2 抛光剂与抛光磨料

（1）抛光剂

1）悬浮液抛光剂　通常是由操作者在实验室里用某号粒度的磨料微粉与蒸馏水配成的。粗抛光可选用约6 μm粒度的磨料磨粉；精抛光可选用约1 μm粒度的磨料微粉。

2）膏状研磨膏　它是由金刚石微粉、硬脂酸、三乙醇胺和肥皂乳剂（润湿剂）配制而成。为了适合各种抛光需要，可选用不同粒度（7 μm、5 μm、3.5 μm、2.5 μm、1 μm、0.5 μm）的金刚石微粉制成研磨膏。

研磨膏在使用时无需稀释，只要挤少许研磨膏均匀涂抹在抛光织物上，然后喷洒少量润湿剂。常用蒸馏水做润湿剂。

3）喷雾状抛光剂　它是由一定粒度的金刚石微粉和某些辅助材料装在压力罐内制成的。使用时，先将喷嘴朝上用力摇动罐子几次，使罐内抛光剂摇匀，然后将喷嘴口对准抛光布，揿压喷嘴开关钮，抛光剂即呈雾状喷出，均匀地喷淋在抛光布，即可抛光。在抛光过程中需分多次喷淋抛光剂。

（2）抛光磨料

抛光磨料的品种很多，主要如下。

1）金刚石　具有极高的硬度。颗粒外形尖锐锋利，对于硬的和软的材料都具有良好的磨削作用；对于存在软硬相差悬殊的不同相的合金试样抛光效果均好。此外，金刚石抛光磨料磨削寿命长，切削能力高，故磨料消耗少，同时还具有使试样表面基本不产生形变扰乱层等特点。因此，它是一种比较理想的抛光磨料。

2）氧化铝　具有高的硬度，与被抛光材料一般不会发生化学反应。商品氧化铝抛光磨料按粒度粗细分为数种，使用方便，是一般钢铁试样常用的抛光磨料。但它不宜用于抛光铝及铝合金，因为它容易使铝的表面晦暗和产生腐蚀坑。

3）氧化铬　是具有很高硬度的绿色粉末，抛光能力低于氧化铝，可用于钢铁试样的最终抛光。可以用化学纯的氧化铬，经研细后，用蒸馏水配制成悬浮液使用。

4）氧化铁　用它可获得极光亮的抛光表面，但容易产生表面变形扰乱层，并将非金属夹杂物从试样的金属基体中曳出，因此使用较少。

5）氧化镁　硬度较低，颗粒极细，具有尖锐的外形和良好的磨削刃口。它适用于铝、镁及其他非铁金属及合金试样的最终抛光。由于它对钢铁试样中非金属夹杂物的曳出作用很小，因此对于夹杂物检验和铸铁石墨试样的抛光特别有利。氧化镁抛光液在配好后应立即使用，不宜放置时间过长；抛光布用后也必须立即充分洗净，且用盐酸（2+98）处理。

1.4.3 抛光织物

抛光织物（简称抛光布）的主要作用：①织物纤维间隙能储存和支持抛光磨料，使微粉的一部分露出表面，与试样接触能产生磨削作用，同时能阻止磨粒因抛光盘的离心作用而飞散。②储存部分湿润剂，保持抛光剂的合适湿润度，有利于防止抛光剂因浓度过高而在试样表面黏结和摩擦，致使试样表面局部过热。润湿作用还可使抛光布能紧贴在抛光盘面上。③织物上的纤维或绒毛与试样抛光面之间的摩擦，能使抛光面更加平滑光亮。

用作金相抛光织物的材料很多，常用的有粗帆布，尼龙，无绒毛的丝织品，红毛毡，天鹅绒、短毛丝绒等。

1.4.4 机械抛光操作

1）清洗　抛光前的试样、抛光盘、工作台面和操作者的双手都要用清水洗擦干净，以免砂粒带到抛光布上划伤抛光面。

2）将抛光布用水冲洗干净，挤干后平铺在抛光盘上，并用套圈将其紧固在抛光盘上。

3）若用金刚石研磨膏抛光，可将少许研磨膏挤于抛光盘的中心位置，喷少量清水并将其向周围涂均匀。若用抛光液，将悬浮抛光液倒少许在抛光盘中心。

4）抛光时手持试样，使磨划痕方向与抛光盘转动方向垂直，以利抛光及检查质量。然后把试样磨面轻压在抛光盘外缘进行抛光。利用盘外缘的旋转线速度比心部大，抛光效率高，容易抛去粗磨痕。以后将试样逐渐移至盘的1/2半径附近作进一步抛光；最后，在即将完成抛光前，将试样移至盘中心区轻轻进行精抛。抛光时需及时添加抛光剂和润湿水，使抛光布保持适当湿度。

每只试样的抛光时间不宜过长。在正常情况下，大约抛光1~5 min即可完成。

5）抛光好的试样用流动清水和少量脱脂棉边冲洗边轻拭。拭干净后，在抛光面上喷淋少许无水酒精，然后用电吹风机或压缩空气吹干。

1.4.5 电解抛光

电解抛光须在电解槽中进行。槽中注入适当的电解抛光液，试样作为阳极，另外用一块与电解抛光液不会发生化学反应的金属板（如通用不锈钢板）作阴极。接通电源后，在采用适当电解温度、电压、电流密度和抛光时间的条件下，使试样磨面由于阳极的选择性溶解而逐渐被平整和光洁化。

电解抛光是一个电化学溶解过程。电解抛光后试样表面没有形变扰乱层，不会引起表面划痕。但电解抛光对金属材料的化学成分不均匀及显微偏析特别敏感，因此对于具有偏析的金属试样容易产生严重的浮雕现象。同时，对于多相合金试样中的第二相及非金属夹杂物等，由于它们与基体金属的电化学性能差别很大，从而产生优先受蚀，容易造成脱落，使试样难以达到抛光质量要求。电解抛光对边界效应相当敏感，因此不适用于试样表层的保护要求。

（1）电解抛光液

对理想的电解抛光液要求具备如下特性：

1）应是带有一定黏性的溶液。

2）在没有电流通过时阳极不受侵蚀，而在电解过程中对阳极又是很好的溶剂。

3）应含大量一种或多种大半径的离子，如PO_4^{3-}、ClO_4^-、SO_4^{2-}或大的有机分子。

4）应便于在室温有效地使用，而且对温度的改变不敏感。

5）配制应简单、稳定、安全。

用于电解抛光的电解液，往往含有酸，如磷酸、硫酸、高氯酸，电离液体如水、醋酸或酒精。为了提高溶液的黏度，还使用添加剂，如甘油、丁甘酸尿素等。对于形成易溶氢氧化合物的金属，使用碱性电解液。表7.2-2列出金相实验室中较常用的一些电解抛光液。

含有高氯酸-醋酸-水溶液的电解液的电解抛光效果很好。

在使用含有高氯酸的电解液时，必须特别注意安全。因为高氯酸是已知的最强酸之一，在脱水形成高氯酸酐时极易爆炸。一般使用的为稀释液，最常用者含有高氯酸（60+40）或高氯酸（80+20）。

高氯酸与有机物或其它易氧化材料接触会生成极不稳定的高氯酸盐，易着火或爆炸。因此，凡是以电木或其他塑料



镶嵌的试样，绝不可用含有高氯酸的电解溶液抛光。同样原因，这类电解溶液也不能使用塑料装置。

表 7.2-2 电解抛光溶液及规范

序号	电解液成分	抛光规范				抛光材料	备注
		电流密度	直流电压/V	温度/℃	时间		
1	高氯酸 54 mL 水 146 mL 乙醚-酒精 800 mL (3+97)	4A·cm^{-2}	110	<35	15 s	铁和钢，多种金属	用奥氏体不锈钢阴极；泵入电解液；冷却
2	磷酸	15.5 A·dm^{-2}	40~93			不锈钢	
3	高氯酸 50 mL 酒精 750 mL 水 140 mL	0.3~1.3 A·cm^{-2}	8~20	室温	20~60 s	钢，不锈钢	最后小心地加入高氯酸。抛光后立即冲洗
4	溶液 a: 磷酸 650 mL 硫酸 150 mL 水 150 mL 氧化铬 50 g 溶液 b: 磷酸 800 mL 硫酸 150 mL 水 50 mL 氧化铬 100 g 溶液 c: 磷酸 1000 mL 氧化铬 200 g	66~100 A·dm^{-2} 33~66 A·dm^{-2} 12~33 A·dm^{-2}		40~60 60 60~80	3~7 min 5~6 min 5~6 min	含碳量不大于 1.1%的碳钢	表面钝化作用溶液 c 最大，溶液 a 最小
5	高氯酸 62 mL 酒精 700 mL 丁基溶纤剂 100 mL 水 137 mL	1.2A·dm^{-2}			20 s	用途广泛，包括高、低碳钢，高速钢	小心加入高氯酸于酒精和水中。临使用前加入丁基溶纤剂。电解抛光后立即冲洗
6	硝酸水溶液 (65+35)		14~20 6		5~10 s 20 s	显示奥氏体晶界，但不显示孪晶	用奥氏体不锈钢作阴极
7	氢氧化钾 10 g 水 1 000 mL	2~5 A·cm^{-2}	4~6		3~15 s	双相不锈钢电解浸蚀	
8	草酸 10 g 水 100 mL		5~7		5~20 s	不锈钢电解浸蚀	不锈钢作阴极
9	高氯酸 5 mL 醋酸 95 mL	1.24~1.55 A·cm^{-2}		<30		Fe-Ni（$\omega_{Ni}=30\%$）合金焊缝	替代溶液为：高氯酸 33 mL，醋酸 1 000 mL，102V (dc)，0.2~0.3 A·cm^{-2}，3~8 s
10	硫酸 40 mL 磷酸 46 mL 葡萄糖 4 g 水 10 mL	23~70 A·dm^{-2}		28~40	5~10 min	碳钢	用于浸蚀时在 12~16 A·cm^{-2}下10 min
11	硝酸 100 mL 甲醇 200 mL	0.75~1.5 A·cm^{-2}	40~50	20~30	<1 min	铜及铜合金及其他许多金属	不锈钢丝网作阴极，需冷却
12	磷酸 150 mL 醋酸 75 mL 高氯酸 75 mL 硫酸 30 mL 水 30 mL		5~10	20~25	5 min	锡青铜，铍青铜	铜阴极，缓慢地搅动阳极
13	磷酸 370 mL 甘油 560 mL 水 70 mL	0.16 A·cm^{-2}		50~70	3~7 s	镍-钯合金、镍、铜、Inconel 合金、α 黄铜、奥氏体不锈钢	

续表 7.2-2

序号	电解液成分	抛光规范				抛光材料	备注
		电流密度	直流电压/V	温度/℃	时间		
14	硝酸 30 mL 甲醇 900 mL 硝酸铜 300 g	1.05 A·cm⁻²			15 s	青铜	溶硝酸铜于甲醇中（缓缓加热），冷却后，小心地加入 HNO_3。泵入电解液；轻微浸蚀
15	高氯酸 20 mL 乙醚-酒精（3+97） 80 mL	1~4 A·cm⁻²	110~120	<35	<20 s	Al-Mg 合金，不适用于 Al-Si 合金（w（Si）<2%）	
16	高氯酸 200 mL 酒精 1 000 mL	0.15~0.3 A·cm⁻²	10	<25	2 min	适用于除 Al-Cu 和 Al-Si 合金以外的多种铝合金	较安全。表面形成黑膜 1~1.5 min 后剥离，电解抛光 1 min以上
17	磷酸 400 mL 酒精 380 mL 水 250 mL	35 A·cm⁻²	50~60	42~45	4~6 min	Al-Mg 合金	
18	醋酸 650~750 mL 高氯酸 350~250 mL	20~55 随后 1~2 A·dm⁻²	25~35	<30	3~5 min	Pb、Pb-Sn 及其它合金。可用于 Sn 和轴承合金	电极横放，铜阴极
19	醋酸 315 mL 醋酸钠 32 g 水 108 mL	0.05~0.1 A·cm⁻²			2 min	Pb 及其合金	电解抛光后，在 3:1的醋酸和浓 H_2O_2 溶液中浸一下去掉黑色表膜
20	磷酸 375 mL 酒精 625 mL	4.5~5 A·dm⁻²	1~3	室温	10 min	Mg 及其合金	随抛光的进行，电流密度降至 0.5 A·dm⁻²。当阳极膜产生时，快速清洗

（2）电解抛光设备

金相试验室用的电解抛光设备一般分两类。第一类是电极浸入静止的或者适当搅拌的电解液中抛光。第二类是电极与流动的电解液相接触进行抛光。

第一类电解抛光设备比较简单，应用比较广泛。设备主要由电解槽、控制电源两部分构成。

电解槽采用耐腐蚀的容器。一般用 500~1 000 mL 的玻璃缸，以便于观察电解过程的进行。电解槽的容量不宜太大，否则温度波动太大而难以控制；容量太大会造成电解液浪费。

将上述电解槽放在一个可流动的水浴槽中，水浴温度可根据需要进行调节。在电解槽内注入电解液，并用不锈钢板或铅板作为阴极，其面积一般不小于 50 mm²。面积太小，电流不均匀，将影响抛光质量。被电解抛光的试样用不锈钢夹具夹持作为阳极，其磨面应与阴极板平行正对，并保持一定距离，使电流均匀分布。电解液温度由水银温度计测量，以便随时监督和调整。电解槽中置一个小型搅拌器，使电解液的温度均匀，以防两块极板之间局部温度过高，又可加速抛光进程。

电解抛光一般使用直流电源，电压大多在 50 V 以下。电路内接有电流表和电压表，以确保正确的电解抛光规范。电路内还串联一可变电阻，用以控制电压或电流大小。这种控制器有商用产品供应。

第二类电解抛光装置，主要也由电解槽和控制电源构成。但其电解抛光作用是用耐蚀泵将电解液喷射或流动到固定的试样（阳极）表面上完成的。因此其电解槽的结构与第一类装置不同。它有一个驱动电解液的耐蚀泵和调节电解液的定量装置。

（3）电解抛光的操作

电解抛光的操作步骤如下。

1）电解液的选配。首先根据被抛光材料的特点选则合适的电解液。

2）试样准备。试样的被抛光面必须经过粗磨和细磨，表面越平整的则抛光时间就越短。通常试样磨到 600 号砂纸对电解抛光最有利。

3）选择适合的电流和电压。

4）接通电源，将抛光仪的阴极与电解槽中的阴极接通，阳极与试样连通，然后打开电源开关。

5）用夹子夹住试样并浸入电解液，试样的被抛光面必须正对阴极板，二者之间应保持一定距离。然后立即将电压和电流密度调整至规定值，即开始进行电解抛光。

6）达到要求的抛光时间后，先从溶液中取出试样，关闭电源开关，立即用流吹冲洗试样抛光面，然后喷淋酒精并用电吹风机吹干。

1.5 金相试样的浸蚀

在某些合金中，由于各相组成物的硬度差别较大，或由于各相本身色泽显著不同，在显微镜下能分辨出它的组织。但大部分的显微组织均需经过不同方法的浸蚀，才能显示出各种组织来，常用的金属组织浸蚀法有化学浸蚀及电解浸蚀

法等。

1.5.1 化学浸蚀法

(1) 化学浸蚀的原理

此法是利用化学试剂的溶液，借助于化学或电化学作用显示金属的组织。

纯金属及单相合金的浸蚀纯粹是一个化学溶解过程，磨面表层的原子被溶入浸蚀剂中，在溶解过程中由于晶粒与晶粒之间溶解度的不同，组织就被显示出来。

二相合金的浸蚀与单相合金的浸蚀是电化学腐蚀过程。合金中的两个相具有不同的电位，当磨面浸入浸蚀剂中便形成许多微小的局部电池，具有较高负电位的一相成为局部电池的阳极，被很快地溶入浸蚀剂中，因而该相逐渐呈现凹沟。具有较高正电位的另一相成为阴极，在正常电化作用下不受浸蚀，保持原有的光滑平面。

多相合金的浸蚀也是一个电化溶解过程。电化学作用对于多相合金的浸蚀，往往是负电位较高的各相都产生溶解作用，只有正电位较高的一相未被浸蚀，一般不能鉴别多相组织，所以要用多种浸蚀剂进行浸蚀。

(2) 化学浸蚀剂及浸蚀操作

1) 化学浸蚀剂　浸蚀剂主要由电解质、溶剂、络合剂及添加剂组成，它们都会影响到浸蚀剂的浸蚀能力和效果。因此，正确的选择，适当的搭配合组合是很重要的。常用的化学浸蚀剂见表7.2-3。

表7.2-3 常用的化学浸蚀剂

序号	浸蚀剂名称及成分	适用范围
1	硝酸酒精溶液 硝酸 1～5 mL 酒精 100 mL	淬火马氏体、珠光体、铸铁等
2	苦味酸酒精溶液 苦味酸 4 g 酒精 100 mL	珠光体、马氏体、贝氏体、渗碳体
3	盐酸、苦味酸酒精溶液 盐酸 5 mL 苦味酸 1 g 酒精 100 mL	回火马氏体及奥氏体晶粒
4	盐酸、硝酸溶液 盐酸 10 mL 硝酸 3 mL 酒精 100 mL	高速钢回火后晶粒、氮化层、碳氮化层
5	氯化高铁、盐酸水溶液 氯化高铁 5 g 盐酸 50 mL 水 100 mL	奥氏体-铁素体不锈钢、18-8不锈钢
6	混合酸甘油溶液 硝酸 10 mL 盐酸 20 mL 甘油 30 mL	奥氏体不锈钢、高Cr-Ni耐热钢
7	氯化高铁盐酸溶液 氯化高铁 5 g 盐酸 15 mL 水 100 mL	纯铜、黄铜及其他铜合金
8	过硫酸铵水溶液 过硫酸铵 10 g 水 100 mL	纯铜、黄铜及其他铜合金
9	氢氧化钠水溶液 氢氧化钠 1 g 水 100 mL	铝及铝合金
10	硫酸铜-盐酸溶液 硫酸铜 5 g 盐酸 50 mL 水 50 mL	高温合金
11	赤血盐-氢氧化钠水溶液 赤血盐 5 g 氢氧化钠 5g 水 100 mL	碳化钛镀层

2) 浸蚀操作　磨面浸蚀前必须冲洗清洁，去除污垢，浸蚀的方法有浸入法和揩擦法。

① 浸入法是将试样用夹子夹住，浸入盛有浸蚀剂的器皿中，使磨面朝上，并使试样全部浸入。在浸蚀过程中应摇动浸蚀剂，使磨面受蚀更均匀。整个浸蚀过程如下：光亮的磨面经浸蚀逐渐失去光泽，再变成银白色或淡黄色，最后成为灰黑色。一般宜浸蚀较浅先在显微镜上观察浸蚀的程度，如果组织尚未显露，可不经抛光再进行浸蚀。

② 揩擦法是将试样磨面朝上平放在工作台上，以蘸有浸蚀剂的棉花在磨面上轻轻揩擦。此法浸蚀后磨面易产生浸蚀不均匀现象。适合大型工件和大试样的金相检查。

把经浸蚀适度的试样从浸蚀剂中取出后，应迅速用清水彻底冲洗，然后浸入酒精中或用酒精喷射试样磨面，再用热风吹干，喷酒精的目的是使磨面加快干燥，吹风时试样应倾斜，防止表面积水而成"水渍"。浸蚀后的试样磨面应保持清洁，保护磨面不受损坏。浸蚀后的试样如果不要求及时观察，或需保存，应立即放入干燥器内。

1.5.2 电解浸蚀法

(1) 电解浸蚀的特点

对于耐蚀性很高的一些金属和合金，如铂、金、银等贵金属及其合金，不锈钢、镍基高温合金、高合金钢、钛合金、硬质合金等，由于其化学稳定性很高，难于用化学浸蚀法显示其组织，常采用电解浸蚀法。

电解浸蚀可单独进行，也常与电解抛光联合进行，即抛光在前，显示在后。电解浸蚀所用的仪器和装置完全相同于电解抛光。电解浸蚀根据不同的金属与合金可选用交流电解浸蚀和直流电解浸蚀两种方法

(2) 电解浸蚀时的注意事项

1) 试样需经良好的抛光。

2) 选择正确电解液和适当的工艺操作条件。

3) 电解显示结束后，应及时清洗试样表面，以防止介质继续浸蚀。

常用的电解浸蚀剂与电解规范见表7.2-4。

表7.2-4 常用电解浸蚀剂及规范

序号	电解液成分	规范			用途
		电流密度/$A \cdot cm^{-2}$	时间/s	阴极	
1	$FeSO_4$ 3 g $Fe_2(SO_4)_3$ 0.1 g 水 100 mL	0.1～0.2	30～60	不锈钢	中碳钢、高合金钢、铸铁
2	铁氰化钾 10 g 水 90 mL	0.2～0.3	40～80	不锈钢	高速钢
3	草酸 10 g 水 100 mL	0.1～0.3	40～60	铂	耐热钢、不锈钢



续表 7.2-4

序号	电解液成分	规范			用途
		电流密度 /$A \cdot cm^{-2}$	时间/s	阴极	
4	CrO_3 10 g 水 90 mL	0.2～0.3	30～70	不锈钢	高合金钢、高速钢
5	CrO_3 1 g 水 100 mL		63～5	铝	铜合金
6	氟硼酸 1.8 mL 水 100 mL	30～45	20	铝	铝合金
7	氢氧化钾 10 g 水 90 mL	4	20	不锈钢	不锈钢

2 金相显微镜

2.1 显微镜的光学原理

2.1.1 几何光学概述

从最简单的放大镜到最复杂的新型显微镜，所有这些光学仪器的构成，都是基于光线在均匀物质中作直线传播，并在两种不同介质的分界面上发生折射或反射等现象。研究这些现象的理论称为几何光学。

几何光学有四条定律，其中反射定律与折射定律是几何光学中运用的主要定律。

1）光线入射于镜面的角度（入射角）等于反射角，而且入射线与反射线分别位于镜面法线相对称的两边，这三条线同在一平面内，称为反射定律。

2）光线由第一种介质进入第二种介质时，在相界面上产生折射。入射角的正弦与折射角的正弦之比，对于一定介质是不变的，称为介质常数。介质常数取决于介质的本质与光线的波长，称为折射定律。

2.1.2 放大镜

放大镜是最简单的光学仪器。物体 AB 放在凸透镜的前焦点以内，那么通过透镜观察物体时，可以看见一个放大的正立的虚像 $A'B'$，如图 7.2-1 所示。

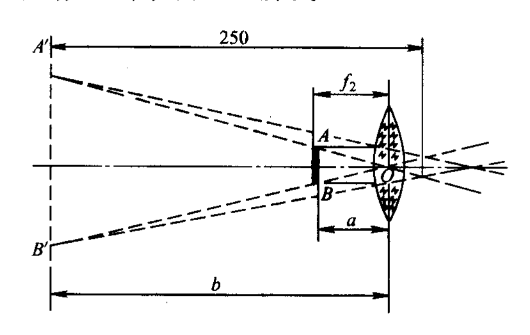


图 7.2-1 放大镜的光学成像图解

正常人看物体时，最适宜的距离大约在 250 mm 左右，称为明视距离。在图中所见到的放大后的正立虚像 $A'B'$ 与物体 AB 之比，即像长和物长之比，称为放大镜的放大率，由 $\Delta A'OB'$ 与 ΔAOB 相似得出：

$$\frac{A'B'}{AB}=\frac{b}{a} \tag{7.2-1}$$

式中，a 为放大镜到物体的距离；b 为放大镜到像间的距离。

因为放大镜到物体间的距离近似等于焦距，即 $a \approx f_2$，而距离 b 近似的等于人眼的明视距离 250 mm，则放大镜的放大倍数 V_M 可用下式表示

$$V_M=\frac{A'B'}{AB}=\frac{250}{f_2} \tag{7.2-2}$$

若凸透镜的焦距为 100 mm，则放大率即为 2.5 倍，一般用 2.5× 表示。由上式可知，透镜的焦距越小则放大率就约大。但实际上不可能用焦距很小的放大镜来观察，因透镜的曲率半径太小，眼睛所观察到的范围就更小，不便于观察，同时曲率大球面像差就越显著，所以放大镜的倍率一般均在 20× 以下，如果要得到更高倍数的放大就必须用显微镜。

2.1.3 显微镜

显微镜是由两块透镜组成一物镜与目镜，并借物镜、目镜两次放大，使物体得到极高放大倍数，如图 7.2-2 所示。

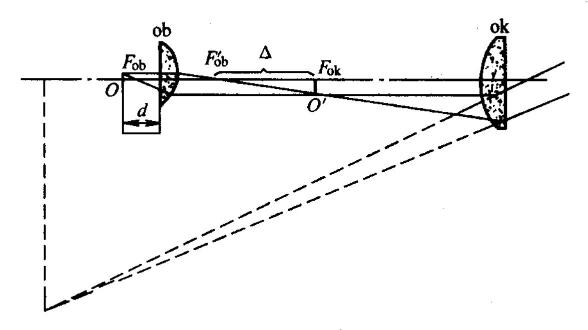


图 7.2-2 显微镜的光学成像图解

1）显微镜的放大倍数　按照几何光学定律，物镜 ob 将位于焦点 F_{ob} 左方的物体 O 放大成为一个倒立的实像 O'，当用目镜 ok 观察时，目镜重新又将 O' 放大成倒立的虚像即为在目镜中所看到的像，其放大倍数按下面方法计算。

经物镜放大后的像（O'）的放大倍数 M_{ob} 为

$$M_{ob}=\frac{\Delta}{F_{ob}}=\frac{\text{光学镜筒长}}{\text{物镜焦距}} \tag{7.2-3}$$

式中，Δ 为光学镜筒长，通常为 160 mm 左右。

经目镜将 O' 再次放大的放大倍数 M_{ok} 按下式计算：

$$M_{ok}=\frac{250}{F_{ok}}=\frac{\text{明视距离}}{\text{目镜焦距}} \tag{7.2-4}$$

所以显微镜的总放大倍数为

$$M=M_{ok}\times M_{ob}=\frac{\Delta}{F_{ob}}\times\frac{250}{F_{ok}} \tag{7.2-5}$$

由式（7.2-5）可知，放大率与物镜和目镜的焦距乘积成反比。高倍时，物体与物镜靠的很近，因而射到物镜上的光束不是近轴光束，而是非常扩散的光束，为了使像的质量好，物镜便由数个透镜所组成。每台显微镜都备有若干套目镜和物镜，以便得到不同的放大倍数。

2）显微镜的鉴别率　显微镜的鉴别率是指显微镜对于所观察的物体上彼此相近的二点产生清晰像的能力，它可用下式表示：

$$d=\frac{\lambda}{A} \tag{7.2-6}$$

式中，d 为二点间的距离，在显微镜中此二点的像可以区别；λ 为波长；A 为数值孔径。

由上式可看出物镜的数值孔径及波长对于显微镜的鉴别率是有影响的，数值孔径越大，波长越短，则显微镜的鉴别率就越高。这时在显微镜中就可以看到更细的粒子。

3）数值孔径　数值孔径通常以 $N\times A$ 表示，它表征着物镜的集光能力。物镜的数值孔径越大即表示透镜面积越大，则像就越鲜明。这说明显微镜的鉴别能力主要取决于进

入物镜的光线所张开的角度，即决定于其角孔径的大小。那么如何提高角孔径呢？主要是采用使物镜的焦距缩短的办法来达到增加角孔径的目的。

$$\text{数值孔径 } N \times A = \eta \times \sin\phi \qquad (7.2\text{-}7)$$

式中，η 为介质的折光系数；ϕ 为角孔径的一半。

上式说明数值孔径的大小不仅与角孔径大小有关，还与光所通过介质的折光系数有关。介质的折光系数大，则物镜的数值孔径亦大，即鉴别率就相应提高。

2.1.4　金相显微镜的光学系统

1）物镜　物镜是显微镜最主要的部件，它是由许多种类的玻璃制成的不同透镜组所构成的。位于物镜最前端的平透镜称为前透镜，其用途是放大，在它以下的其它透镜均是校正透镜，用以校正前透镜所引起的各种光学缺陷（如色差、像差、像弯曲等）。

物镜按其所接触的介质可分为干系（介质是空气），湿系或油浸系（其介质是高折射率的液体，而在设计物镜时这一液体已被考虑在内）两种。油浸系物镜外面的金属壳上一般都以文字或符号表示出来，如外壳上涂一层黑圈或标有OiL、OL、H1、O1等。

物镜按其光学性能又可分为消色差、平面消色差、复消色差、平面复消色差、半复消色差物镜和供特殊用途的显微硬度物镜、相衬物镜、球面及非球面反射物镜等。这些物镜是为了尽可能消除物镜的各种光学缺陷或适应在特殊条件下工作时应用。

2）目镜　目镜主要是用来对物镜已放大的图象进行再放大。目镜又可分为普通目镜、校正目镜和投影目镜等。

普通目镜是由两块平凸透镜组成的。在两个透镜中间、目透镜的前交叉点处安置一个光圈，其目的是为了限制显微镜的视场即限制边缘的光线。

校正目镜（或称补偿目镜），它具有色“过正”的特性（过渡的校正色差），以补偿物镜的残余色差，它还能补偿校正由物镜引起的光学缺陷。该目镜只与复消色差和半复消色差物镜配合使用。

投影目镜专门供照相时使用，用来消除物镜造成的曲面像。

3）垂直照明器与光路行程　金相显微镜的光源一般置于镜体侧面，与主光轴成正交。因此，需要一个垂直照明器，把光路垂直换向。垂直照明器的种类有平面玻璃、全反射棱镜、暗场用环形反射镜。

由于观察目的不同，金相显微镜采光方式也不一样，可分为明场和暗场照明两种。

① 明场照明的光路行程　它是金相的主要采光方法。其光路行程见图7.2-3及图7.2-4。垂直照明器将来自光源的光线转向，垂直照明到试样表面，其反射光线再经物镜、目镜成像。

高倍观察时，宜采用平面玻璃作垂直照明器。这样光线可充满物镜的孔径角，使物镜的分辨率得到最大的发挥。但光线通过玻璃后光的损失较大，故映像亮度稍差。在低倍观察时，宜采用反射棱镜作垂直照明器，这样物镜内只有一半充满光线，降低了物镜的数值孔径，分辨率减小；但成像的衬度较高，立体感强。

② 暗（视）场照明的光路行程　图7.2-5是暗（视）场工作原理的光路行程简图。光线经聚光镜获得平行光束，经环形光阑（或遮光反射镜）后变成环形光束，再由暗场环形反射镜垂直反射。环形光线不经物镜而直接照射到罩在物镜外面的曲面反射镜上，以极大的倾角反射到试样表面上。当试样表面为平整镜面时，射到试样上的光线仍以极大的倾角反射回来，它们不通过物镜，故目镜筒内看到一片黑暗；如果试样表面有凹凸不平的显微组织或夹杂物时，会造成光线的漫反射，部分漫反射光线通过物镜，使黑暗的背景上显示出明亮的映像。

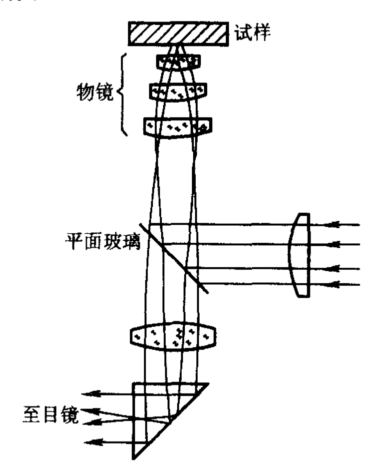


图7.2-3　平面玻璃反射垂直照明器光路

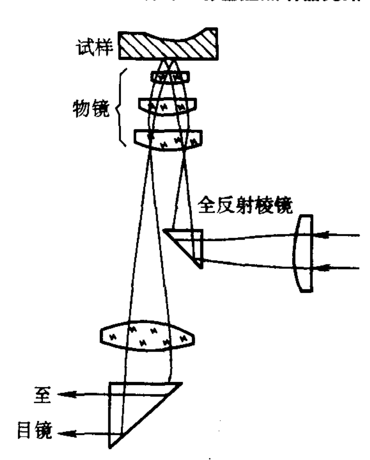


图7.2-4　棱镜反射垂直照明器光路

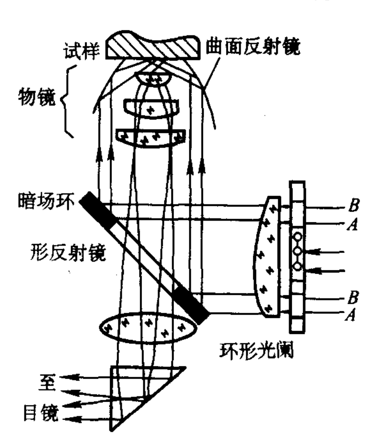


图7.2-5　暗视场光路行程

4）光栏　在金相显微镜中常安置有两个可变的光栏，使用时可调节光栏大小，其目的是为了提高映像的质量。

① 孔径光栏　位于光源聚光透镜前的可变光栏，可以控制入射光束的粗细，以改变物镜的数值孔径，故称为“孔径光栏”。孔径光栏的大小，对显微图像的质量影响较大，主要是：

a）对分辨率的影响　当孔径光栏缩小时，进入物镜的光锥角减小，即数值孔径减小，仅物镜的中心部分起放大作用，使得物镜的鉴别能力降低，影响细微组织的分辨。

b) 对物像清晰度及衬度的影响 扩大孔径光栏，可使物镜的数值孔径增大，有利于鉴别组织细节。但若孔径光栏开启过大，会降低物像的衬度。所以孔径光栏不宜开足，以免影响物像的清晰度和衬度。

所以孔径光栏大小的合适程度应依照光束充满（或略小于）物镜的后透镜为宜。具体可根据观察时所见物像的清晰程度来选定光栏的大小。同时在更换物镜后，孔径光栏应作相应的调整。

② 视域光栏 视域光栏处在孔径光栏之后，经光学系统后造像于金相磨面上。因此调节视域光栏能改变观察视域的大小，此外视域光栏还能减少镜筒内部的反射与眩光，提高映像衬度。视域光栏宜缩小到最小限度。视域光栏约小，映像的衬度越佳。

由此可见，孔径光栏和视域光栏都是为了改进映像的质量，而设置于光学系统中的，应根据映像的分辨能力和衬度的要求妥为调节，充分发挥其作用，切勿仅用以调节映像的明暗，而失去应有效应。

5) 滤色片 滤色片是金相显微镜摄影时的一个重要辅助工具，其作用是吸收光源发出的白光中波长不合需要的光线，而只让所需波长的光线通过，以得到一定色彩的光线，从而得到能明显表达各种组成物的金相图片。滤色片的主要作用是：

① 对彩色图像进行黑白摄影时，使用滤色片可增加金相照片上组织的衬度，或提高某种带有色彩组织的细微部分的分辨能力。如果检验目的是要分辨某一组成相的细微部分，则可选用与所需鉴别的相同样色彩的滤色片，使该色的物像能充分显示。

② 校正残余色差。滤色片常与消色差物镜配合，消除物镜的残余色差。因为消色差物镜仅于黄绿光区域校正比较完善，所以在使用消色差物镜时应加黄绿色滤色片，复消色差物镜对波长的校正都极佳，故可不用滤色片或用黄绿、蓝色等滤色片。

③ 提高分辨率。光源波长越短，物镜的分辨能力越高，因此使用滤色片可得到较短波长的单色光，提高分辨率。

2.2 金相显微镜的维护

1) 金相显微镜的工作地点必须干燥，少尘，少振动，不应放在阴暗潮湿的地方，也不应受阳光曝晒。

2) 不宜靠近挥发性、腐蚀性等化学药品，以免造成腐蚀环境。

3) 在显微镜工作时，样品上的残留液体、油污必须去净，如不慎镜头沾污，应立即用棉花擦净。油镜头用毕应立即用二甲苯细心的揩净。

4) 物镜、目镜一般应放在干燥皿中，如有灰尘可用吹灰球吹净，然后用棉花揩净。

5) 阴暗潮湿对显微镜危害很大，会造成部件生锈、发霉以至报废，尤其梅雨季节更应注意防霉。

6) 机械部分不要随意拆卸，经常加润滑油脂，以保证正常运转。

3 显微硬度计

3.1 显微硬度测试原理

硬度的测试是材料在力学性能研究中最简便、最常用的一种方法。通常用小的载荷在硬度测试范围（相或结构组分）缩小到显微尺度以内，就称为显微硬度。显微硬度是金相分析中常用的测试手段之一。

显微硬度的测试是将具有一定几何形状的金刚石压头，施力（1～1 000 g）压入试验材料表面，然后对一条或两条压痕对角线进行光学测量。由于留在试样上的压痕尺度极小（一般几微米到几十微米），必须在显微镜下测量，因而使得欲评定某一相的性能成为可能，进而为材料组织分析或性能分析提供依据。

显微硬度测试采用的是压入法类型，所标志的硬度值与其他静载荷下的力学性能指标间存在着一定关系，可借以获得其他性能的近似情况。

1) 压头类型 测量显微硬度的压头是个极小的金刚石锥体，重约 0.05～0.06CM（1CM = 200 mg）镶在压头的顶尖上。显微硬度压头按几何形状分为两种类型：一种是锥面夹角为 136°的正方锥体压头，又标维氏（Vickers）锥体，如图 7.2-6a 所示，压痕形状见图 7.2-6b，且 $d_1 = d_2$。它的应用较为广泛，我国就采用这类型的压头；另一种是菱面锥体压头，它是 1939 年由美国人 Knoop 发明又称为努普（Knoop）型压头，此类压头在美国使用较为普遍。

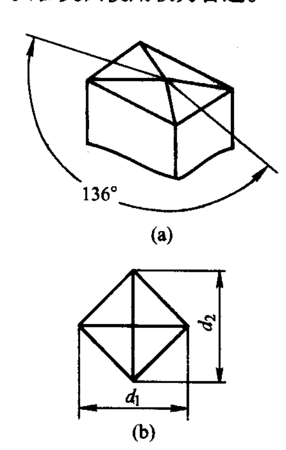


图 7.2-6 正方锥体压头

2) 维氏显微硬度值 显微硬度以单位压痕凹陷面积所承受的载荷作为硬度值的计量指标，单位是 $N\cdot mm^{-2}$。压痕面积计算方法随压头几何形状的不同而异。硬度值与压痕对角线间的关系可通过几何关系导出。

维氏显微硬度值以 HV（H_m）表示。

$$H_m = 0.102 \times \frac{F}{S} \tag{7.2-8}$$

式中，F 为压头承受的载荷；S 为压痕面积。

以 d 表示压痕对角线长度，锥体两相对面间夹角 α = 136°。因此

$$H_m = \frac{2F_{\sin}\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} \times 0.102 = 0.1891\frac{F}{d^2}\ N\cdot mm^{-2} \tag{7.2-9}$$

压痕深度约为 $\frac{1}{7}d$。

显微硬度试验试样的最小厚度如表 7.2-5 所列。

3.2 影响显微硬度值的因素

1) 测量误差 主要是由载荷测量误差及压痕测量误差引起的，其误差可按下式计算：

$$\Delta H_m = H_m\left(\frac{\Delta F}{F} + \frac{2\Delta d}{d}\right) \tag{7.2-10}$$

测量误差属静态误差，它与操作者的素质和仪器的精度密切相关，因此操作时要细心，并在每次操作前应校正零位。

2) 试样的表面状态 被检测试样的表面状态直接影响测试结果的可靠性，测定显微硬度的试样与普通金相样品的制备相同，磨光、抛光时应尽量避免表层微量的塑性变形，以免引起加工硬化。

表 7.2-5 显微硬度试验试样最小厚度

载荷/N	HV								
	900	800	700	600	500	400	300	200	100
	试样最小厚度/mm								
0.490 3	0.015	0.016	0.017	0.019	0.020	0.023	0.026	0.032	0.046
0.980 7	0.021	0.022	0.024	0.026	0.028	0.032	0.036	0.045	0.065
1.961	0.030	0.032	0.035	0.036	0.041	0.046	0.053	0.065	0.091
2.943	0.037	0.040	0.042	0.046	0.050	0.056	0.065	0.079	0.102
4.903 5	0.040	0.051	0.055	0.059	0.065	0.072	0.083	0.102	0.144
9.807	0.068	0.072	0.077	0.083	0.091	0.102	0.118	0.144	0.200

3）加载部位　压痕在被测晶粒上的部位及被测晶粒的厚度对显微硬度值均有影响。在选择测量对象时应选取较大截面的晶粒，因为较小截面的晶粒厚度可能较薄，测量结果可能会受晶界或相邻第二相的影响。

4）试验载荷　为保证测量的准确度，试验载荷在原则上应尽可能大，且压痕大小必须与晶粒大小成一定比例，在测定软基体上硬质点时，被测点截面直径必须4倍于压痕对角线长，否则将可能得到不准确的测量数据。此外测定脆性相时，高载荷可能出现“压碎”现象，角上有裂纹的压痕表明载荷已超过材料的断裂强度，因而获得的硬度值是不准确的。

5）载荷施加速度及保持时间　硬度定义中的载荷是指静态的含义，但实际上一切硬度试验中载荷都是动态，是以一定的速度施加在试样上，由于惯性的作用，加荷机构会产生一个附加载荷，这会使硬度值偏低，为了消除这个附加载荷的影响，在施加载荷时应以尽可能平稳，缓慢的速度进行。

塑性变形是一个过程，完成这个过程需要一定的时间，只有载荷保持足够的时间，由压痕对角线长度所测出的显微硬度值才更接近于材料的真实硬度值。大量试验表明，载荷保持时间不得小于15 s，非铁金属不小于30 s。

3.3 显微硬度试验的应用

显微硬度试验在整个金属研究领域中，占有很重要的位置，它不仅为研究金属学理论提供了极为有用的数据，而且在实际生产中也已成为一种不可缺少的试验方法。

1）可以测定细小薄片零件和零件的特殊部位（如刀具和刀刃具），以及氮化层、氧化层、渗碳层等表面层的硬度。

2）可以对金相显微组织硬度的测定进行比较来研究金相组织。

3）可以对试件的剖面沿其纵深方向按一定的间隔进行硬度测定（硬度梯度），以判定电镀、氮化、氧化或渗碳层等表面层的厚度。

显微硬度的测试应遵循 GB/T 4340.1—1999《金属维氏硬度试验 第1部分：试验方法》中的相关规定。

当压痕出现异常情况时，将会得出不准确的显微硬度值，下面介绍几种常见的异常压痕及产生原因。

3.4 显微硬度计的维护

1）仪器安装地点须干燥，不受潮湿和有害气体的侵蚀。

2）仪器要水平放置，用弹性橡胶或其它吸振板做垫板，以保证仪器不受振动。

3）仪器最好安装在特殊设计的工作台上，不用时将仪器封罩起来，内放硅胶等干燥剂。

4）保证仪器的清洁，镜头上有污物时，应用橡皮球吹掉，或者用镜头刷或擦镜纸去除。

5）载物轴或压头轴上沾有污渍而影响仪器使用时，应非常谨慎地用汽油擦拭，以保证载物轴或压头轴的灵活性。

6）操作者在使用前应仔细阅读仪器的有关资料及说明书，熟悉显微硬度计各类部件的作用和操作规程，保证显微硬度测量值的准确性。

编写：陆　慧（上海材料研究所）



第3章 宏观检验

宏观检验是指用肉眼或借助于30倍以下的放大镜对金属的组织和缺陷进行检查。控制金属材料和产品质量、研究铸造和加工工艺的一种重要而简便的方法，常用的宏观检验方法有：断口检验，酸蚀试验，硫印试验，塔形试验等。

1 断口检验

断口检验是宏观检验中常用的一种方法，它是反映产品质量极为重要的手段之一。通过断口检验，可以发现钢本身的冶炼缺陷和热加工、热处理等制造工艺中存在的问题。

断口检验和酸蚀试验有时也可以同时并用，互相补充，避免缺陷漏检。断口试样的选取部位及加工方法应遵循相应的技术条件和有关标准，因为钢材中的偏析、非金属夹杂物以及白点等缺陷，在热加工时，均会沿加工变形方向延伸，所以这些缺陷在钢材的纵向断口上容易被显示，故在选取钢材断口检验试样时，应尽可能地选取纵向断口。对于钢材直径或边长大于40 mm的钢材应作纵向断口；对于钢材直径或边长小于40 mm的可作横向断口。

1.1 断口制备方法

1）纵向断口制备方法　可先切取横截面试样，其厚度一般为15～20 mm，有时可更厚一些，然后用冷切、锯割截取；若用热切、锯或切割必须将热影响区（30～50 mm）除去。为了折断试样，开槽深度约为试样厚度的1/3。当折断有困难时，可适当加深刻槽深度。

2）横向断口制备方法　横向断口试样长度可取为100～140 mm，在试样中部的一边或两边刻槽，刻槽时应保留断口的截面不小于钢材原截面的50%。

1.2 钢材断口的分类及各种缺陷形态的识别

钢材断口的分类及各种缺陷形态的识别按照国家标准GB/T 1814—1979《钢材断口检验法》。该标准适用于结构钢，滚珠钢、工具钢及弹簧钢的热轧、锻造、冷拉条钢和钢坯。其他钢类要求作断口检验时可参考该标准。

1）纤维状断口　纤维状断口又称韧性断口。此类断口呈纤维状，无金属光泽，颜色发暗，看不到结晶颗粒，断口边缘常常有明显的塑性变形。出现这种纤维状断口形貌，表明钢材具有较好的塑性及韧性。

2）结晶状断口　此种断口常出现于热轧或退火的钢材中，断口平齐，呈银灰色，具有强烈的金属光泽，有明显的结晶颗粒，此种断口说明在折断时未发生明显的塑性变形，属脆性断口。

3）层状断口　其特征在纵向断口上，沿热加工方向呈现出无金属光泽的、凹凸不平的层次起伏的条带，条带中拌有白色或灰色线条。这种缺陷类似于劈裂的木纹状。层状断口分为淬火状态和调质状态。

4）白点断口　白点断口上呈圆形或椭圆形的银白色斑点，斑点区域内的晶粒一般要比基体晶粒粗。白点有时也会呈鸭嘴形裂口，其尺寸变化较大，可由几毫米到几十毫米，有时达100 mm以上，白点缺陷一般分布于偏析区，白点有时也会沿加工变形方向分布。

白点缺陷是钢中氢和内应力共同作用下造成的。它属于破坏金属连续性的缺陷。具有白点缺陷的钢材延伸率很低，其断面收缩率和冲击韧性降低更显著。有白点缺陷的钢材或零件在热处理时往往容易形成淬火裂纹，有时开裂。因此白点缺陷在钢中是不允许存在的。

5）缩孔残余断口　缩孔残余断口在纵向的轴心区，呈非结晶构造的条带或疏松带，有时其上伴有非金属夹杂物或夹渣，淬火后试样沿着条带往往有氧化色。

这种缺陷一般产生在钢锭头部的轴心区，主要由于钢锭在凝固时补缩不好或热加工时切头过少等原因所造成。它有时会在一定长度的钢材中贯穿存在。它属于破坏金属连续性的缺陷。

6）气泡断口　气泡断口的特征是沿着热加工方向呈内壁光滑、非结晶的细长条带。气泡断口分皮下气泡断口和内壁气泡断口两类。

钢中气泡主要由于钢液中气体含量过多，浇铸系统潮湿、锭模有锈等原因造成。它属于破坏金属连续性的缺陷。

7）非金属夹杂物（肉眼可见）及夹渣断口　这类缺陷在纵向断口上呈现不同颜色（灰、浅黄、黄、绿色等)、非结晶的细条带或块状分布，无一定的规律性，在整个断口上均可出现。

8）黑脆断口　这类缺陷在断口上呈现出局部或全部的黑灰色，严重时能看到石墨颗粒。

黑脆缺陷主要是由于钢中发生石墨化所造成的。石墨（除石墨的钢外）破坏了钢的化学成分和组织的均匀性，使淬火硬度降低，性能变坏。一般出现在多次退火后的共析和过共析碳素工具钢中，或含硅的弹簧钢中。黑脆缺陷不能用热处理或热加工方法改善和消除。

2 酸蚀试验

酸蚀试验是显示钢铁材料低倍组织的试验方法。这种方法设备简单，操作方便，能清楚地显示钢铁材料中存在的各种缺陷，例如：裂纹、夹杂、疏松、偏析以及气孔等。

酸蚀试验是利用酸液对钢铁材料各部分浸蚀程度的不同，从而清晰地显示出钢铁的低倍组织及其缺陷。根据低倍组织的分布以及缺陷存在的情况，可以知道钢材的冶金质量；通过推断缺陷的产生原因，在工艺上采取切实可行的措施，以达到提高产品品质的目的。

国标GB/T 226—1991规定了检验钢的低倍组织及缺陷的热、冷酸蚀法和电解腐蚀法，适用于钢的低倍组织及缺陷的检验。仲裁检验时，若技术条件无特殊规定，以热酸蚀法为准。

2.1 试样的选取

酸蚀试样必须取自最易发生各种缺陷的部位。按照钢的化学成分、锭模设计、冶炼及浇注条件、加工方法、成品形状和尺寸的不同，宏观缺陷有不同的种类、大小和分布情况。鉴于检验目的不同，试样的选取也有所不同，一般可按照下述原则选取。

1）检验钢材表面缺陷时，如对淬火裂纹、磨削裂纹、淬火软点等缺陷，应选取钢材或零件的外表面进行酸蚀试验。

2）检验钢材质量时，应在钢材的两端分别截取试样。对于有些冶金产品，应在其缺陷严重部位取样。如钢锭，应在其头部取样，这样就可以最大限度地保证产品质量。

3）在解剖钢锭及钢坯时，应选取一个纵向剖面和两个或三个（钢锭或钢坯的两端头或上、中、下三个部位）横截面试样。钢中白点、偏析、皮下气泡、翻皮、疏松、残余缩



孔、轴向晶间裂纹、折叠裂纹等缺陷，在横截面试样上可清楚地显示出来；而钢中的锻造流线、应变线、条带状组织等，则能在纵向试样上显示出来。

4）在作失效分析或缺陷分析时，除应在缺陷处取样外，同时还应在有代表性的部位选取一个试样，以便与缺陷处作比较。

2.2 试样的制备

取样可用剪、锯、切割等方法。试样加工时，必须除去由取样造成的变形和热影响区以及裂缝等加工缺陷。加工后试面的表面粗糙度应不大于 1.6 μm，冷酸蚀法不大于 0.8 μm，试面不得有油污和加工伤痕，必要时应预先清除。

试面距切割面的参考尺寸为：

1）热切时不小于 20 mm；

2）冷切时不小于 10 mm；

3）烧割时不小于 40 mm。

横向试样的厚度一般为 20 mm，试面应垂直钢材（坯）的延伸方向。纵向试样的长度一般为边长或直径的 1.5 倍，试面一般应通过钢材（坯）的纵轴，试面最后一次的加工方向应垂直于钢材（坯）的延伸方向。钢板试面的尺寸一般长为 250 mm，宽为板厚。

检验钢材表面缺陷应取钢材的毛面，即钢材表面无需进行任何机械加工，可直接置于酸液中进行腐蚀。

2.3 酸蚀试验的操作

（1）热酸蚀试验的操作

热酸蚀试验有四个要素：①浸蚀剂（见表 7.3-1）；②浸蚀温度；③浸蚀时间；④试样检验面的粗糙度。

操作方法：

1）配制溶液。先将水倒入槽内，再将一定比例的酸缓缓倒入槽内，边到入边搅拌。硫酸倒入水中更要缓慢，以防升温过快飞溅。严禁将水倒入酸中。

2）试样清洗。用汽油或四氯化碳将试样上的油及污物刷洗干净（尤其是检验面），用水冲洗，吹干，切忌用手触摸检验面。

3）将酸溶液加热到所需要的温度。

4）将用塑料导线捆扎好后放入酸槽内（若先将试样在热水中加热至规定温度更好），检验面朝上，且试样必须淹没于酸液中，并避免直接接触容器和其他试样。

5）调整温度，当升到规定的温度时开始计时。在达到规定的时间后，将试样取出，用水冲刷并用毛刷洗刷检验面，将其上的腐蚀产物清洗干净，但切勿碰伤检验面。然后用质量分数为 3%～5%碳酸钠水溶液或（10＋90）～（15＋85）硝酸水溶液或 20 $g \cdot L^{-1}$ 氢氧化钠清洗，或用热水较长时间地冲洗以去除检验面上残存的酸液，再用热风或高压空气吹干。如检验面上有水渍或沾污，则应重新放入酸液内浸泡，再重新冲洗吹干。

6）对酸蚀后试样地观察。若酸蚀过浅，则将试样再放入酸液槽中继续酸蚀，时间可根据浸蚀深浅情况而定。若酸蚀过深，则将试样进行机加工，去除表面的厚度 1 mm 以上，重新酸蚀，时间则根据前次酸蚀情况而定，以能清晰地显示宏观组织及缺陷为准。

（2）冷酸蚀试验地操作及注意事项

1）配制合适地酸蚀溶液放入容器内。

2）去除试样上地油污，尤其检验面更要清洗干净。

3）检验面向上放入酸蚀容器中进行酸蚀或者用棉花蘸取适量酸蚀液在试样检验面上擦拭。

4）酸蚀后的试样用水冲净，迅速吹干。

钢铁热、冷酸蚀剂及操作说明见表 7.3-1，其中 * 为国家标准规定的方法。

表 7.3-1 钢铁酸蚀试验常用浸蚀剂

序号	材 料	浸蚀剂成分	操作说明
1*	易切削钢、碳素结构钢、碳素工具钢、硅锰弹簧钢、铁素体型、马氏体型、双相不锈耐酸、耐热钢、合金结构钢、合金工具钢、轴承钢、高速工具钢	HCl（工业用） 1 份 H_2O 1 份	加热至 60～80℃，浸蚀 5～20 min，通用浸蚀剂。用于经切削或磨光表面。常用于深浸蚀
2*	碳素结构钢、合金钢、高速工具钢	HCl 38 mL H_2SO_4 12 mL H_2O 50 mL	加热至 60～80℃，浸蚀 15～25 min，反差好
3	铁 大多数钢种	HCl 500 mL H_2SO_4 70 mL H_2O 180 mL	70～80℃浸蚀 1～2 h。用于经切削或磨光表面
4	铁 大多数钢种	HNO_3 10～40 mL H_2O 60～90 mL	冷操作，有效的通用浸蚀剂。用于磨光表面
5	合金钢	HCl 50 mL HNO_3 25 mL H_2O 25 mL	稀王水，室温浸蚀 10～15 min。适用于高合金钢、铁-钴和镍基高温合金
6	铁 大多数钢种	溶液 a HNO_3 5 mL 酒精 95 mL 溶液 b HCl 10 mL H_2O 90 mL	在溶液 a 中浸蚀 5 min，然后在溶液 b 中浸泡 1 s。用于抛光试样。显示脱碳、渗碳以及硬化层深度
7	高合金钢	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 16 g H_2O 50 mL HCl 100 mL	用于磨光表面。71～77℃浸蚀 30 min 或稍长时间



续表 7.3-1

序号	材料	浸蚀剂成分	操作说明
8	铁 大多数钢种	40 g·L^{-1}苦味酸酒精溶液（可加入10 g·L^{-1}氯化苄二甲基烷基铵）	冷浸蚀抛光试样。高合金钢可加入数毫升 HCl
9	铸铁	溶液 a $(NH_4)_2S_2O_8$ 2.5 g H_2O 100 mL 溶液 b a 溶液加 1.5 g KI 溶液 c b 溶液加 1.5 g $HgCl_2$ 溶液 d c 溶液加 15 mL H_2SO_4	a、b、c、d 溶液依次擦拭时间分别为 15 min、10 min、5 min、5 min
10	渗氮钢	$(NH_4)_2S_2O_8$ 10～20 mL H_2O 80～90 mL	71℃浸蚀 10 min
11	铁 低合金钢	苦味酸 2 g NaOH 25 g H_2O 100 mL	与抛光试样一同煮沸。显示枝晶组织
12	铁 大多数钢种 不锈钢	苦味酸 1 g HCl 10 mL 酒精 100 mL	室温浸蚀，用于抛光试样
13	高合金钢 不锈钢	HCl 50 mL H_2O 50 mL H_2O_2 20 mL	将 H_2O 与 HCl 混合，加热至 71～77℃，浸入试样并在泡沫停止后加 H_2O_2，不可同时混合
14	奥氏体不锈钢	HCl 50 mL 饱和 $CuSO_4$ 溶液 25 mL （或在 50 mL H_2O 中加入 10 g $CuSO_4$）	可加热使用。有效的通用浸蚀剂
15	铁 低合金钢	饱和苦味酸水溶液加入少许润滑剂	用于抛光试样。室温浸蚀 25 min。加百分之几 HCl 可浸蚀高合金钢。适用于焊件
16	奥氏体不锈钢	CrO_3 10 g H_2O 90 mL	用于试样电解抛光。铂或不锈钢阴极，16～18℃，6 V，0.16 A·cm^{-2}，2～7 min。适用于焊缝
17	不锈钢	乙二醇 20 mL HNO_3 20 mL 酒精 100 mL	用于试样电解抛光。铂或不锈钢阴极。0.47 A·cm^{-2}。与试样瞬时接触，电流密度减半。阳-阴极接触腐蚀 15～30 s 前需要重复抛光几次。显示滑移线，亦适用于钴基和镍基合金
18	高速钢	H_2O 23 mL HCl 20 mL HNO_3 10 mL	稀王水。于 82～93℃水中浸泡 5～6 s，然后冷浸蚀约 10 s。显示软点
19	Fe-3.25Si 合金	HCl 30 mL HF 1 mL H_2O 69 mL	显示二次再结晶
20	氮化合金钢	HCl 10 mL HNO_3 2 mL H_2O 88 mL	用于磨光面。在 82℃溶液中浸蚀时间少于 60 min。显示氮化铝分布状态
21	铁 大多数钢种	HNO_3 10 mL H_2SO_4 10 mL H_2O 20 mL	混合酸（浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4）浸蚀剂。显示铸态组织和铸钢晶粒度



续表 7.3-1

序号	材　料	浸蚀剂成分	操作说明
22	奥氏体不锈钢 镍基合金钢	溶液 a $(NH_4)_2SO_4$ 15 g H_2O 75 mL 溶液 b $FeCl_3$ 250 g HCl 100 mL 溶液 c HNO_3 30 mL	先混合溶液 a、b，然后加入溶液 c。室温浸蚀。用新配溶液。显示晶粒组织
23	渗氮钢	H_2O 250 mL $(NH_4)_2S_2O_8$ 109 g Maccanol（润滑剂） 1 g 饱和氰酸钠水溶液 10 滴	用于检查渗氮钢表面的"白亮层"。清洗表面后刷以浸蚀剂。表面"白亮层"不被浸蚀
24	铸钢	$CuCl_2$ 1 g $FeCl_2$ 30 g $SnCl_2$ 0.5 g HCl 50 mL H_2O 500 mL CH_3OH 500 mL	室温，擦拭，用于铜沉淀显示枝晶组织
25	钢	HNO_3 60 mL HCl 15 mL H_2O 25 mL	用于磨光面，洗净表面并用 ω = 50% 盐酸擦拭
26	高速钢	$(NH_4)_2S_2O_8$ 30 g HF 6 mL H_2O_2 6 mL H_2O 58 mL	配制溶液时，最后加入 $(NH_4)_2S_2O_8$。室温擦拭。用于磨光面
27*	奥氏体不锈钢 耐热钢	HCl 100 mL HNO_3 10 mL H_2O 100 mL	60～70℃，深浸蚀
28*	钢	HCl 100 mL HNO_3 100 mL H_2O 100 mL	60～70℃，深浸蚀
29*	奥氏体不锈钢 耐热钢	HCl 30～100 mL HNO_3 10 mL	根据浸蚀液浓度可作为冷浸蚀液，也可在 20～80℃之间选择温度使用
30*	钢和合金	HCl 500 mL H_2SO_4 35 mL $CuSO_4$ 150 g	室温
31*	钢和合金	$FeCl_3$ 200 g HNO_3 300 mL H_2O 100 mL	室温
32*	钢和合金	HCl 300 mL $FeCl_3$ 500 g 加 H_2O 至 1 000 mL	室温
33*	碳素结构钢 合金钢	$FeCl_3$ 饱和水溶液加入少量 HNO_3	室温
34*	合金钢	$CuSO_4$ 100 g HCl 500 mL H_2O 500 mL	室温
35	精密合金 高温合金	HNO_3 60 mL HCl 200 mL $FeCl_3$ 50 g $(NH_4)_2S_2O_8$ 30 g H_2O 50 mL	室温
36	碳素钢 合金钢	氯化铜氨 100～350 g H_2O 1 000 mL	室温
37	钢（除铁素体钢外）	HCl 1 000 mL HNO_3 1 000 mL H_2O 1 000 mL 重铬酸钾 110～115 g	室温



(3) 电解酸蚀试验的操作

将制备好的试样放入电解槽内，置于两电极板间的支架上，检验面与电极板相对，且平行。检验面之间、试样与电极板均不能互相接触。一次可放入多个试样。电极间距为150 mm。电解液成分为15%～30%（体积分数）工业盐酸水溶液。酸液必须足够多，能浸没试样。通常使用电压＜36 V，电流强度＜400 A。时间为5～30 min。电流密度亦可按1 A·cm^{-2}计算。浸蚀完毕，断电，试样经冲洗，吹干。

注意事项：

1) 各种酸蚀的试验条件，如温度、时间、电压和电流均为推荐数据，最后以试样检验面能清晰、正确地显示各种宏观组织及缺陷来调整各种参数。

2) 随着酸蚀过程的进行，尤其是连续操作时，浸蚀液的浓度会发生变化，应注意加以调整。

3) 酸蚀前的试样去污处理十分重要，其直接影响试验效果。

4) 加强操作安全防护，防止烫伤、电场和腐蚀伤害。

5) 对需保留的试样可用透明漆均匀地涂在检验面上，或将试样置于干燥器中保存。对有价值的结果，可通过照相保存下来。

3　钢中常见的宏观缺陷及评定原则

碳素结构钢、合金结构钢、弹簧钢钢材（锻、轧坯）横截面酸浸低倍组织的评定标准可按GB/T 1979—2001《结构钢低倍组织缺陷评级图》进行，缺陷类型有下列几种。

3.1　疏松

在铸锭和铸件中所出现的组织不致密现象称为疏松，分为一般疏松和中心疏松两类。

1) 一般疏松　在酸蚀试片上表现为组织不致密，呈分散在整个截面上的暗点和空隙。暗点多呈圆形或椭圆形。空隙在放大镜下观察多为不规则的空洞或圆形针孔，见图7.3-1。它是因为金属凝固时在树枝晶主次轴之间的间隙处析集了低熔点物、气体或非金属夹杂物，经酸蚀后出现了疏松状态。

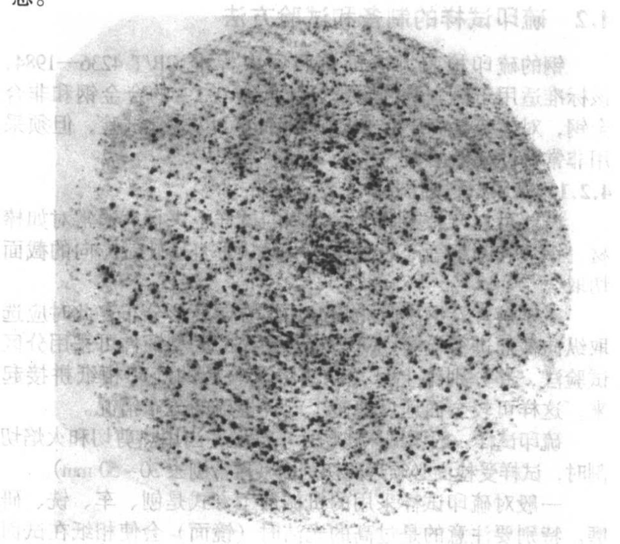


图7.3-1　一般疏松

评定原则：根据分散在整个截面上的暗点和空隙的数量、大小及分布状态，并考虑树枝晶的粗细而定，分为四个级别。

2) 中心疏松　它与一般疏松的主要区别在于暗点和空隙集中于试块中心部位，而不是分散在整个试块上，见图7.3-2。

评定原则：以暗点和空隙的数量、大小及密集程度而定，分为四个级别。

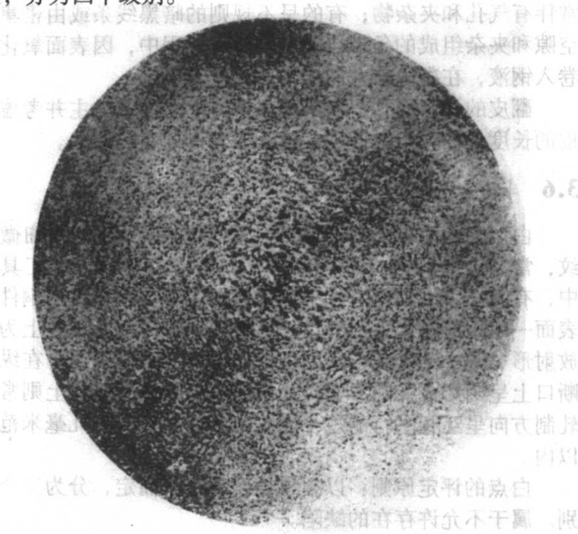


图7.3-2　中心疏松

3.2　缩孔

在铸锭头部或铸件浇、冒口，因最后凝固部位得不到液态金属的补充而形成的孔洞称为缩孔。因浇注操作不当或锭模设计错误，在铸锭中部或尾部产生的缩孔称二次缩孔。铸锭在锻轧时因切头量过小而残留在铸锭中的缩孔残余。在多数情况下，缩孔残余在试块中心区域呈不规则的折皱裂缝或空洞，在其周围常伴有严重的疏松、夹杂物及成分偏析等。

缩孔残余的评定原则：根据裂缝和空洞的大小而定，分三个级别。属不允许存在的缺陷，所分的级别仅供生产企业参考。

3.3　偏析

合金的成分不均匀性称为偏析。钢中的宏观偏析主要是由气体及夹杂物所引起的。热锻轧和热处理可使偏析减轻或消除。钢中的偏析有如下两类。

1) 锭型偏析　在试块内部呈较深的暗点和空隙组成的方形框带。它是铸锭中因柱状晶区与中心等轴晶区交界处的成分偏析和气体、夹杂集聚所致。

2) 点状偏析　呈不同形状和大小的暗色斑点。当这些斑点分散分布在整个试块上时为一般点状偏析；而当斑点存在于试块边缘时为边缘点状偏析。在钢液结晶时缓慢冷却或存在大量的气体、低熔点组元和夹杂物时，会使点状偏析严重。

锭型偏析的评定原则：根据框形区域的组织疏松程度和框带宽度进行评定，分为四个级别。

点状偏析的评定原则：以斑点的数量、大小和分布状况而定，分为四个级别。

3.4　气泡

气泡是因铸锭在凝固过程中释放气体所造成的。一般分为三种：在皮下或表面的称为皮下气泡；深入表层的孤立针状小孔称为针孔；存在于内部的称为内部气泡。

皮下气泡的评定原则：测量气泡离钢材（坯）表面最远距离及试样或边长的实际尺寸，无级别区分。属于不允许存在的缺陷，但可用剥皮方法去除。



3.5 翻皮

在横截面试块上呈亮白色弯曲不规则的条带，在其周围常伴有气孔和夹杂物；有的呈不规则的暗黑线条或由密集的空隙和夹杂组成的条带。翻皮是浇注过程中，因表面氧化膜卷入钢液，在凝固前未能浮出所致。

翻皮的评定原则：以出现在试样上的位置为主并考虑翻皮的长度，分为三个级别。属于不允许存在的缺陷。

3.6 白点

白点是钢中的氢和组织应力共同作用下产生的细微裂纹，常见于含有铬、镍、锰等的合金结构及低合金工具钢中，有时在大型碳钢锻件中也有出现。白点往往位于钢件离表面一定距离的近中心部位。在酸蚀后的横截面试样上为呈放射形、同心圆形或不规则分布的锯齿形细微裂纹。在纵向断口上呈圆形或椭圆形的白亮色斑点，在酸蚀试样上则常沿轧制方向呈互相平行的短小裂纹，其长度一般在几毫米范围以内。

白点的评定原则：以裂纹长度和条数而定，分为三个级别。属于不允许存在的缺陷。

3.7 轴心晶间裂纹

轴心晶间裂纹一般出现在高合金不锈钢耐热刚如Cr5Mo、1Cr13 和 Cr25 等中，有时在高合金结构钢如18Cr2Ni4A 中也常出现。这种缺陷以沿晶开裂方式出现在铸锭或钢材的轴心部位，在酸蚀试样上以网状裂纹形式出现，不严重者在锻轧后可焊合。

关于轴心晶间裂纹缺陷的成因一直尚无定论，有一部分确定是心部开裂，有的也由于是夹杂物堆积而成。

3.8 夹杂物

宏观夹杂物均因冶炼操作不当所致，可分为如下两类。

1）非金属夹杂物。因冶炼或浇注系统的耐火材料、熔渣或其他脏物进入并留在钢液中被凝固所致。在酸蚀试样上呈不同形状和颜色的颗粒，有时出现为成簇的空隙或空洞。这种缺陷在酸蚀前肉眼一般是看不出的，是不允许存在的缺陷。

2）金属夹杂物。由于冶炼操作不当、合金料未熔化，或异金属混入钢中所致。在酸蚀试样上，因耐蚀程序不同，呈现出与周围基体颜色不同。轮廓较明显，但无一定形状。其中有的与基体组织有明显界限，有的则界限不清。属于不允许存在的缺陷。

3.9 其他宏观缺陷

1）折叠。锻轧时，由于孔形设计不合理或操作不当，以致突出的边角等在热加工时被卷折压入，常在钢材表面呈斜交的隙缝，其周围有严重脱碳、氧化现象。

2）粗晶。因加热温度较高、保温时间过长或终锻轧温度过高，在加工过程中又未将晶粒击碎所致。模锻因模具设计不当，致使局部处于临界变形状态，也会在再结晶时造成粗晶。

3）热加工裂缝。在热加工时由于温度、载荷、冷却等不当造成的开裂。在材料的截面上分布着无规则的并与外表面连通的裂缝，一般是外侧粗大，内侧细小。

4）分层。板材表面上有平行于表面的黑色或其他颜色的点状及线状物，将板材基体分开成层。这是由于夹渣或大量夹杂物的存在，在轧制成板材时所形成的。

5）流线。在纵截面的酸蚀试样上或在零件的外表面上，沿热加工方向呈现为线条状组织。这是因为夹杂物（以及偏析）经热加工后沿加工方向排列，酸蚀后成为线状。若流线不按制品截面，此时称为流线不顺，这是由于变形不均匀所造成的。流线的产生实质上也是一种偏析。

6）脱碳。酸蚀试样的边缘呈浅色，是因为热加工时表面氧化所致，一般出现在高碳钢材上。

7）中心增碳。在酸蚀试样的中心部位颜色较深，但无深度。是浇注时冒口部位含石墨的发热剂渗入而形成的高碳区，多发生在头部。

8）挤压裂纹。在横向试样的边缘呈小弧状裂口；纵向试验上则有周期性的特点，严重者为锯齿状。是由于挤压温度高、速度过快而使金属流动不均匀所致。

4 硫印试验

4.1 硫印试验的基本原理

硫在钢中主要以硫化铁或硫化锰的形式存在。硫化铁与铁形成共晶，共晶中硫化铁常呈网状沿晶界分布，硫化铁本身很脆，再加之呈网状分布，这样就显著增加钢的脆性。由于铁与硫化铁共晶温度约为 980℃，低于钢的热加工温度，因此在热加工时，铁和硫化铁共晶优先熔化，从而导致脆裂，这种现象称为热脆。硫化锰的熔点约为 1 620℃，比热加工温度高，所以一定量的锰可降低钢的热脆性。

硫印试验可用来检验硫元素在钢中的分布情况。其原理是用稀硫酸与硫化物发生反应产生硫化氢气体，再使硫化氢气体与印相纸上的溴化银作用，生成棕色的硫化银沉淀物。照相纸上显有棕色印痕之处，便是硫化物所在。照相纸上的印痕颜色深浅和印痕多少，是由试样中硫化物的多少决定的。当照相纸上呈现大点子的棕色印痕时，则表示试样的硫偏析较为严重和硫含量较多，反之则表示硫偏析较轻且硫含量亦较低。但需要指出的是硫印试验是一种定性试验，仅以硫印试验结果来估计钢的硫含量是不恰当的。

硫印试验的原理可用以下的化学反应式来表示：

$$(Fe,\ Mn)\ S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S\uparrow + (Fe,\ Mn)\ SO_4$$

$$H_2S + 2AgBr\ (乳剂) \rightarrow Ag_2S\downarrow + 2HBr$$

4.2 硫印试样的制备和试验方法

钢的硫印检验方法可参照国家标准 GB/T 4236—1984，该标准适用于硫含量的质量分数低于 0.1% 的合金钢和非合金钢，对含硫量高于 0.1% 的的钢也可以进行试验，但须采用非常稀的硫酸溶液。

4.2.1 硫印试样的制备

试验可在产品或从产品切割的试样上进行。通常对如棒材、钢坯和圆钢等产品试样，一般从垂直于轧制方向的截面切取。

对于锻件，钢中硫化物循加工方向变形分布，此时应选取纵向截面进行检验。对于难于操作的大型锻件可采用分区试验法，并分别编上号，以便将试验后的硫印相纸拼接起来，这样可较全面地反映整个锻件上硫的分布情况。

硫印试样一般用锯床或切片来截取，当用热剪切和火焰切割时，试样受检面必须远离切割面（通常刨去 30～50 mm）。

一般对硫印试样采用的机械加工方式是刨、车、铣、研磨。特别要注意的是过高的光洁时（镜面）会使相纸在试面上易于滑动，建议加工后的试面粗糙度应为 $R_a < 0.8\ \mu m$。

4.2.2 硫印试验所需材料和操作步骤

（1）硫印试验所需的材料

1）相纸。切成比试样略大的尺寸。

2）试剂。3 份 H_2SO_4 和 97 份 H_2O，浓度可根据情况调整。

3）定影液。

（2）硫印试验的操作步骤

1）去除试样受污面的油污。

2）在室温下把相纸浸入配好的硫酸水溶液中约5 min（可在白光下操作，但应避免强光）。

3）去除相纸上多余的溶液，将相纸药面紧贴试样受检面，使相纸与试样面不发生滑动。用胶辊去除相纸与试样之间的气泡和液滴。相纸与试样作用时间经试验确定，从几秒到几分不等。

4）揭下相纸放入水中冲洗，约10 min，再放入定影液中浸泡约10 min，然后放入流动的水中冲洗30 min以上，取出相纸，干燥。

5　塔形试验

5.1　塔形试验的意义及标准

将钢材车削成不同直径的阶梯形试样，用酸蚀或者磁力探伤方法检验钢中发纹的情况。发纹两侧不像裂纹两侧那样互相凹凸偶合。目前只有特殊要求的结构钢（如航空航天用钢）有检验发纹的要求。

国家标准GB/T 1012—1988《塔形发纹磁粉检验法》及GB/T 15177－1995《钢材塔形发纹酸浸检验方法》为塔形检验标准。

5.2　发纹的形成原因、分布规律及防止办法

发纹是钢内夹杂物、气孔、疏松和孔隙等在热加工过程中沿加工方向伸展排列而成的线状缺陷。发纹不是白点（也称发裂），也不是裂纹。宏观上能反映夹杂物的状况，也能在纵向上反映疏松偏析程度。它主要分布在偏析区内。解决发纹的根本途径是提高钢的纯净度。可用各种精炼、重熔手段产出无发纹钢。

5.3　试样制备

按GB/T 15177－1995标准的规定，不同直径钢材按表7.3-2列出塔形试样的尺寸。

表7.3-2　塔形试样尺寸　mm

阶梯序号 i	各阶梯尺寸 d_i	长度
1	$0.90D$	50
2	$0.75D$	50
3	$0.60D$	50

注：D为圆钢直径、方钢边长或扁钢厚度。

在车削试样时应避免产生表面过热，并保持表面粗糙度不大于1.6 μm。

将试样去除油污，吹干。

5.4　操作办法

试样表面酸蚀按GB/T 226—1991的规定。用肉眼观察并检验每个阶梯的整个表面上发纹的数量、长度和分布，必要时可用不大于10倍的放大镜进行检验。对发纹的鉴别按如下原则：发纹应在表面上呈狭窄而深的细缝，在10倍放大镜下观察不到缝的“底部”，缝的两端尖锐。

酸蚀法的优点是能真实地反应表面的缺陷，不会把皮下的缺陷也显示出来，缺点是如浸蚀过深则会使缺陷扩大，或把流线等误判为发纹。

5.5　评定及表示方法

检验结果应包括每个发纹的条数和总长度，每个试样上的发纹总条数，总长度和发纹的最大长度。

6　铝及铝合金的宏观检验

6.1　试样制备

宏观试样的选取部位及切取，加工方法和粗糙度直接影响到检查的代表性和正确性。一般可根据表7.3-3的要求和方法制备试样。

表7.3-3　铝及铝合金宏观检验试样制备的要求和方法

试样制备	要求和方法
切取部位	在具有代表性的部位或容易产生缺陷处。铸件一般应取自凝固较慢的厚大部位；挤压件在切尾后，沿尾端横向切取
切取方法	一般采用锯切或铣割。形变铝合金采用锯切或剪切时，为防止淬火时切口附近影响粗晶组织的正确显示，应该增加切取试样的厚度，淬火后再车削或铣削取10～20 mm
加工方法	切削加工量要小，防止打切削量引起表层金属的严重变形，导致组织假象和针孔堵塞
粗糙度要求	表面粗糙度要求低。一般经粗刨再用小进刀量精刨，然后用200#和240#砂纸磨光，也可用刀口具有一定弧度的锋利刀具精车，以保证试样表面的平整光洁。加工粗糙度不超过16 μm
清洗	试样浸蚀前应用汽油、酒精或丙酮等清洗除油

6.2　试样的浸蚀

铝合金中组织不均匀性和缺陷的显现，依赖于浸蚀剂对其浸蚀速度的不同，使试样浸蚀面显现出浮雕而显现粗晶区、金属化合物和白斑等各种组织缺陷。对于难以发现的细小疏松、针孔等缺陷，可借助浸蚀方法扩大缺陷来显示。但显现宏观缺陷应根据合金成分、制造工艺和缺陷性质来选择浸蚀剂的成分、浸蚀温度和时间。

6.2.1　常用浸蚀剂的选择

浸蚀剂的选择：首先，应考虑成分简单、配制方便和使用稳定，能清晰、正确地显现组织和缺陷；其次，须成本低，使用中产生的气体少且无害。

铝及铝合金常用的宏观浸蚀剂见表7.3-4，国家标准GB/T 10851—1989《铸造铝合金针孔》以及GB/T 3246.1～3246.2—2000《变形铝及铝合金制品组织检验方法》中还推荐了一些浸蚀剂。

6.2.2　浸蚀温度和时间

浸蚀剂的温度和浸蚀时间，直接影响到宏观组织的显示程度和真实性。浸蚀温度升高，反应激烈，浸蚀速度加快，此时若浸蚀时间稍有增加，就易过浸蚀而失去组织和缺陷的真实性；反之，浸蚀剂的温度过低，则浸蚀速度缓慢，时间也须延长。对加工制品采用

150～250 $g \cdot L^{-1}$ NaOH水溶液在室温下的浸蚀时间，可参照表7.3-5，以显示组织和缺陷清晰为准。对焊缝和氧化膜



检查时，浸蚀时间应相应增加1～2倍。

对于铸造铝合金，采用100～150 g·L⁻¹ NaOH水溶液在室温下进行浸蚀。

表 7.3-4　铝及铝合金常用宏观浸蚀剂

序号	试剂成分	用法	适用范围
1	NaOH 100～150 $g \cdot L^{-1}$（150～250 $g \cdot L^{-1}$）水溶液	室温或加热至70℃，浸蚀时间根据合金和温度而异	适用于铸铝和铝及铝合金制品的缺陷显示。提高NaOH含量可显示含铜高的和形变硬铝的晶粒度。应用较广
2	HCl　5（40）mL HNO_3　5（40）mL HF　10 mL H_2O　380（150）mL	室温可用浸蚀法或拭擦法3～15 min（能重复浸蚀）	一般用于变形铝合金的晶粒度和缺陷显示。提高HCl、HNO_3浓度，可显现铝合金锻件纤维组织
3	HCl　75 mL HNO_3　25 mL HF　5 mL	室温浸蚀	含Cu、Mn、Si、Mg等元素的铝合金和高Si铝合金的宏观组织；软铝合金的晶粒度显示
4	HCl　15 mL HF　10 mL H_2O　90 mL	室温浸蚀或拭擦法	纯铝晶粒度显示
5	HCl　42 mL HF　15 mL HNO_3　16 mL H_2O　27 mL	室温浸蚀约6 min。当HNO_3增加时，则浸蚀对比度增加。浸蚀后水清洗，并用碳酸钠溶液中和	纯铝的宏观浸蚀
6	（1）$FeCl_3$　10 g H_2O　100 mL （2）HF　0.5 mL H_2O　100 mL 溶液（1）和（2）等份混合	室温浸蚀	纯铝的宏观浸蚀
7	HF　4 mL HNO_3　4 mL 100 $g \cdot L^{-1}$ $K_3Fe(CN)_6$ 水溶液　4 mL H_2O_2（ω=30%）　2 mL H_2O　100 mL	室温浸蚀	适用于含铁的铝合金，可显示初次结晶和铁的偏析
8	（1）$FeCl_3$　40 g $CuCl_2$　13 g H_2O　100 mL （2）HNO_3　45 mL H_2O　65 mL	在室温下，于浸蚀剂（1）中浸蚀2 min，洗涤后，再在浸蚀剂（2）中浸蚀	一般浸蚀较深，用于铝合金锻件纤维组织的显示

注：1. 1号浸蚀剂采用70℃浸蚀较强烈，易过浸蚀，所以一般用室温为好。
2. 宏观浸蚀后，倘出现黑膜，用（2+8）～（3+7）HNO_3水溶液或25 g K_2CrO_7 + 60 mL H_2SO_4 + 50 mL H_2O溶液去除，再用清水冲洗，吹干，即可检查。

表 7.3-5　铝及铝合金制品宏观浸蚀（室温）时间

合金牌号	浸蚀时间/min
L1、L6、LF21、LF2、LD2	25～30
LF3、LF5、LF6、LD5、LD8、LY2、LD4、LD9	15～25
LY11、LY12、LY16、LY17、LC4、LC9、LC3、LC6	10～20

注：浸蚀剂150～250 $g \cdot L^{-1}$ NaOH。

浸蚀剂反复使用时，由于浓度的降低，显示组织和缺陷不太清晰时，可适当延长浸蚀时间，或更换新浸蚀剂。

若试样浸蚀过度时，必须重新加工后再进行浸蚀。

6.3　铝及铝合金常见的宏观缺陷

6.3.1　铸造铝合金缺陷

铸造铝合金零件在铸造过程中，由于合金材料、造型质量、熔炼与浇注操作等因素的影响，常出现各种铸造缺陷，不仅直接破坏了金属的连续性，降低强度和塑性，而且成为应力集中部位和裂纹源，导致铸件使用寿命的降低。常见缺陷有以下几种。

1）气孔　铸件内部或表面，由于气体造成的光滑孔穴，称为气孔。气孔为个别或成群的大小不等的圆形及椭圆形，内壁光滑，无夹杂物。一般溶解在合金液中的气体析出而造成的气孔较小，分布较均匀；因当铸型浇注系统设计不合理或操作不当，则形成的气孔较大。

2）针孔　由于气体造成的，呈圆形、椭圆形或多角形的孔洞，称为针孔。其轮廓清晰，内壁光滑，无氧化和夹杂物。在断口上为白色圆形凹坑或片状白斑。

产生原因：金属和造型材料与水蒸气的化学反应、金属内部的化学反应、机械卷入的气体以及合金液内的气体析出后不能上浮排出，即会形成局部的或均匀的气孔。一般易出现在铸件厚壁处的热节部位。针孔降低强度和塑性，使承受液压或气压的零件会产生渗液和漏气。



3）疏松 铸件组织不致密，存在细小而分散的孔穴，称为疏松。易出现于厚壁铸件的热节部位；其形状不规则，呈不均匀分布；孔内壁粗糙，常可见到明显的树枝状结晶；晶粒较粗大，不致密，严重时还可产生裂纹。

产生原因：当合金凝固结晶间隔大，如 Al-Cu、Al-Mg、Al-Zn 等固溶体型合金在凝固收缩过程中，由于树枝晶不断生核、长大，枝晶间充满的金属液凝固收缩时受到树枝晶的阻碍，得不到金属液的补充，即会形成疏松。疏松破坏了金属的连续性，降低密封性和抗蚀性。

4）缩孔 金属液凝固过程中，得不到充分补缩，在铸件完全凝固后留下的孔洞称为缩孔。呈不规则的管状、枝叉状的封闭或敞露于表面的孔洞。孔壁粗糙，有树枝晶，常出现于热节处。有时，因共晶成分的金属液填充缩孔的结果，会出现粗大的共晶偏析区或偏析层。缩孔的形成原因与合金化学成分、温度、冷却条件、气体析出、铸件结构及铸型工艺有关。Al-Si 系共晶型合金易出现集中型缩孔。缩孔是不允许存在的缺陷。

5）热裂纹 合金在凝固范围内结晶和收缩过程中形成的裂纹，称为热裂纹。有透裂和不透裂两种。其形态呈不规则的断续曲折状，深浅不一。裂纹沿晶向内部深入，端部被共晶组织所填充，断面被氧化成褐色或暗黑色，无金属光泽，裂纹断面上常可看到互相分开的晶体。

产生原因：浇注温度过高、凝固时因冷速不同、收缩不均引起的热应力、机械的阻碍收缩产生的收缩应力，浇注系统不合理、与铝形成固溶体的元素较多等，都易造成热裂纹。热裂纹是不允许存在的缺陷。

6）冷裂纹 在合金完全凝固的低温下，具有弹性时所形成的裂纹，称为冷裂纹，呈穿晶和穿－沿晶两种形式。存在于铸件的内尖角、疏松、夹杂物部位和厚薄断面交接处，结构复杂的大型铸件上。此裂纹一般较细小，呈连续直线或曲折状，且不易发现。断口表面清洁或有轻度氧化色，裂纹周围往往存在轻度疏松。

产生原因：与铸造应力、铸件形状复杂、厚薄悬殊、冷却时温度不均等因素有关。另外，铸件清理、搬运不当致受力过大，亦能引起开裂。冷裂纹是不允许存在的缺陷。

7）淬火裂纹 冷速过大导致的应力引起的裂纹。易产生于复杂零件的应力集中处。裂纹断面清洁，无氧化色。淬火过烧形成的裂纹，其零件表面呈暗灰色或起泡，甚至出现"汗珠"现象，断口呈黄色或黑色。

8）外来夹杂物 经浸蚀后，外来非金属夹杂物呈褐色或暗黑色的凹点和不规则的块状，分布无规律，易与化合物、疏松相混淆。断口上可见脏物。

外来金属夹杂物呈边缘清晰的几何形状，色泽与周围金属基体显著不同。轻度耐蚀的夹杂物，常呈浅灰色，略有突起的感觉。

此缺陷是由于铸造工艺不良、操作不当、浇注前搅拌搁置时间不足、熔剂和残渣未完全漂浮至表面而随金属液进入铸型；或在浇注过程中外来物落入、涂料和造型材料进入铸型等外来夹杂物未去除。外来夹杂物割裂金属的连续性，降低力学性能。

9）氧化夹杂物 氧化夹杂物大小不一，形状各异，可呈片状、团絮状和细小弥散状等。在断口上呈暗褐色、灰色和金黄色等斑快。

产生原因：铝锭与空气中的水汽接触生成结构疏松的 $Al(OH)_3$；铝液与炉气形成稳定的 Al_2O_3，铝液表面与浇注系统或型腔内气体形成的氧化膜破坏后的碎片未及时上浮而进入型腔，均成为氧化夹杂物。此缺陷破坏了金属的连续性，造成泄漏，成为腐蚀根源，危害性较大。

10）冷隔 在铸件表面或内壁出现狭小、细长、不规则的线状缺陷，称为冷隔。放大观察时，可看到平坦、圆滑的底部，粗细较均匀，向两端延伸而无尖尾。常出现在铸件顶部、薄的水平面和垂直面上、厚薄连续接处或金属液飞溅附近。浇注温度偏低、流动性差、浇注系统不合理、排气性不好等，致使金属液不能很好汇合，均能产生冷隔。冷隔破坏了金属的完整性和连续性。

6.3.2 形变铝合金缺陷

形变铝合金宏观缺陷分冶金遗留缺陷和形变加工过程中形成的缺陷两类。

1）粗晶环 挤压过程中受强烈变形的外层，经淬火后呈现的粗大再结晶晶粒区，称为粗晶区（粗晶环）。其形状、分布与挤压方法和条件有关。一般说，单孔模挤压的棒材粗晶区呈圆环形；多孔模挤压的棒材粗晶区呈月牙形；型材的粗晶区沿周边分布，形状随制品断面形状而定。

形成原因：当挤压强烈变形区处于再结晶不完全状态，在淬火加热和保温过程中，少量再结晶核心吞并已结晶的小晶粒，并迅速长大，成为粗晶区。挤压温度、淬火加热温度和时间、合金中铜镁锰的含量和第二相的存在等，都对粗晶区的形成有影响。粗晶区不仅降低强度和工艺性能，而且在锻造和淬火时易沿晶界开裂。

2）分层 主要表现在板材内部呈线状开裂。一般可分为两类：①开型分层在横向试样上呈直线或线段的开裂；②夹杂物开裂分层，在横向试样上分布的位置不定的暗黑色点状或短条状开裂。这是由于板材切尾不够或因存在夹杂（渣）、气泡等在加工时压延形成的缺陷。它破坏金属的完整形，是不允许存在的缺陷。

3）成层 挤压件表层与内层金属分离，使横向试样边缘呈圆弧状、环状裂纹或黑色线条状缺陷，分布无规律。这是由于挤压过程中残存脏物随金属流动而在制品表层所形成，此缺陷超过加工余量是不允许存在的。

4）光亮晶粒 横向试样上呈色泽光亮的、对光线无选择性的树枝晶组织缺陷，多分布于试样中心部位。这是由于铸造开始时漏斗预热不够，在其底部形成的低成分固溶体一次结晶逐渐长大的结果。它使强度和硬度降低。

5）锻造纤维不顺和裂纹 锻造纤维未按制品轮廓分布，而呈年轮状、涡流状或直线状分布（称穿流）。在流线集中处往往会出现黑色裂纹。这是金属在锻压和模压变形过程中，模具或工艺不合理、润滑不良，使金属液在模腔内发生紊流所致。

6）偏析 在横向试样上，由于各部位成分不同，抗蚀性的差异，呈现出浸蚀色泽的不一致。这是由于金属液结晶过程中，液相和固相成分变动所造成的不均匀分布。严重的偏析直接影响工艺和使用性能。

7 铜及铜合金的宏观检验

7.1 试样制备

1）铸造制品在浇口端横向切取试样，或者根据检验目的切取其他部位试样，厚度不应超过 25 mm。

2）挤压制品在切尾后，沿尾端横向切取试样，断口检验可在宏观组织检验后的试样上进行，也可以重新取样。

3）除检验铸造制品表面需采用原始表面外，试样被检验面均需铣削加工，粗糙度 R_a 不大于 3.2 μm，在保证不降低检验目的的前提下，也可以采用其他加工方法。试样锯切加工时应防止过热，为了得到更光洁的表面或观察更细小的缺陷，可以用金相砂纸进行打磨。

7.2 试样的浸蚀

一般采用 30%～50%的硝酸水溶液作为浸蚀剂，也可以根据合金类别选择表 7.3-6 中推荐的其他浸蚀剂。

表 7.3-6　铜及铜合金常用宏观浸蚀剂

序号	试验合金	浸蚀剂组成	浸蚀步骤	说明
1	铜及所有黄铜	硝酸（浓）20 mL 水 80 mL	将试样在室温浸入溶液几分钟，在水中清洗并吹干	显示晶粒及裂纹
2	铜及所有黄铜	硝酸（浓）50 mL 水 50 mL	将试样在室温浸入溶液几分钟，在水中清洗并吹干	及时搅拌
3	铜及所有黄铜	盐酸 30 mL 三氯化铁 10 g 水或无水乙醇 120 mL	将试样在室温浸入溶液几分钟，在水中清洗并吹干	具有良好的晶粒反差
4	铜、高铜合金、磷青铜、锡青铜	氯化钠的重铬酸钾饱和溶液 9 g 硫酸（浓）8 mL 水 100 mL	将试样在室温浸入溶液15 min～30 min，而后用新配溶液擦拭，在温水中清洗并吹干	显示晶界及氧化物夹杂
5	所有合金	硝酸（浓）50 mL 硝酸银 5 g 水 50 mL	将试样浸入溶液，在温水中清洗并吹干	深浸蚀
6	黄铜	20%醋酸 20 mL 5%铬酸 10 mL 10%三氯化铁水溶液 5 mL 水 100 mL	将试样浸入溶液，在温水中清洗并吹干	显示应变浅
7	硅黄铜或青铜	三氧化铬 40 g 氯化铵 7.5 g 硝酸（浓）50 mL 硫酸（浓）8 mL 水 100 mL	将试样进入溶液，在温水中清洗并吹干	
8	锡黄铜、白铜	硝酸（浓）10 mL 双氧水 90 mL	将试样在室温浸入溶液几分钟，在水中清洗并吹干	此试剂可有效避免锡青铜用硝酸浸蚀时易产生的黑色膜

铜合金的宏观检验方法可参照 YS/T 448—2002《铜及铜合金铸造和加工制品宏观组织检验方法》中的规定。

7.3　铜及铜合金常见的宏观缺陷

7.3.1　铸造铜合金缺陷

铸造铜合金缺陷分类及图示详见 YS/T 465—2003《铜及铜合金铸造产品缺陷》。

1）偏析　金属凝固后，铸锭中化学成分不均匀现象现象称为偏析。宏观偏析是指在较大区域内的偏析，亦称区域偏析。它分为正偏析、反偏析、比重偏析等。铜合金中最典型的反偏析合金为锡磷青铜，严重时铸锭表面出现大块状偏析瘤，这种偏析瘤表面呈灰白色，俗称“锡汗”。

2）气孔　金属在凝固过程中，气体未能及时逸出而滞留于熔体内形成气孔。气孔一般呈圆形、椭圆形或长条形，单个或成串状分布，内壁光滑。按气孔在铸锭中出现的位置分内部气孔、皮下气孔、表面气孔。

3）缩孔与缩松　金属在凝固过程中，发生体积收缩，熔体不能及时补充，出现收缩孔洞，称缩孔或缩松。容积大而集中的缩孔称为集中缩孔，细小而分散的缩孔称为缩松，其中出现在晶界或枝晶间的缩松又称为显微缩松。缩孔表面多参差不齐，近锯齿状，晶界或枝晶间的缩孔多带棱角，有些缩孔常为析出的气体所充填，孔壁较光滑，此时的缩孔也是气孔，缩孔内往往伴生低熔点物。

4）夹杂　与基体有明显分界面，性能相差悬殊的金属或非金属物称为夹杂。夹杂分金属夹杂和非金属夹杂两类。金属夹杂指不熔于基体金属的各种金属化合物初晶及未熔化完的高熔点纯金属颗粒以及外来异金属；非金属夹杂包括氧化物、硫化物、碳化物、溶剂、熔渣、涂料、炉衬碎屑以及硅酸盐等。夹杂在金属基体内有一定的形状和颜色，常见的有：点状、球状、不规则块状以及针、片状或薄膜状等，经浸蚀后，颜色与基体有较大差异。

5）裂纹　金属在凝固过程中产生的裂纹称为热裂纹。凝固后产生的裂纹称为冷裂纹。裂纹形态各异，种类繁多。热裂纹多沿晶界扩展，曲折而不规则，常出现分枝，裂纹内可能夹有氧化膜或表面略带氧化色；冷裂纹常为穿晶裂纹，多呈直线扩展，且规则，裂纹较挺拔平直。

6）冷隔　铸锭表面出现折皱或层叠状的缺陷，或者内部出现金属不连续现象统称冷隔。冷隔的铸锭外表面不平整，层与层之间不连续，横断面分层，中间往往有氧化膜并伴生气孔等缺陷。冷隔按出现的部位不同分表面冷隔、皮下冷隔和中心冷隔。

7）晶粒不均　铸锭不同部位晶粒大小差异较大现象称为晶粒不均。常见有：扁锭结晶中心线偏离中心，两侧粗大柱状晶，方向相差较大，柱状晶扭曲，方向紊乱；圆锭偏心严重，局部粗大柱状晶，局部晶粒细小；悬浮晶或其他异常粗大晶粒。

8）麻面　铸锭表面的各种不平整现象称为麻面。麻面上常有颗粒凸起和砂眼，并伴生有涂料、覆盖剂、氧化物等污物。

7.3.2　铜合金管棒型线材缺陷

缺陷分类及图示详见 YS/T 462—2003《铜及铜合金管棒型线材产品缺陷》。

1）过热及过烧　金属在加热或加工过程中，由于温度高、时间长，导致组织及晶粒粗大现象称过热；严重过热时，晶间局部低熔点组元熔化或晶界弱化现象称为过烧。过热管棒材表面出现麻点、橘皮、晶粒粗大及塑性下降；过烧管棒材表面粗糙，挤制后出现晶界裂纹，头部开花、张口裂或裂成碎块。开裂部位能看到粗大枝晶和熔化的痕迹，显微组织中出现晶界加粗、熔化空洞或共晶球、熔化的液相网等。

2）裂纹或开裂　管棒型线材表面出现连续和断续的不规则的裂缝，轻微的称为裂纹，严重的称为开裂。开裂部位往往氧化有夹杂，形态各异，种类繁多。常见的有：头部开裂、周期性横向开裂、纵向开裂、45°方向开裂、断裂以及热处理不当、氢气病等导致脆裂。

3）铜制品（黄铜或白铜）在拉应力和特定腐蚀环境共同作用下发生脆性开裂现象称为应力腐蚀开裂。裂纹垂直于应力方向，断口呈脆性，多为突发性。

4）缩尾　缩尾是挤制品尾部的一种特殊缺陷。在挤压末期，由于金属紊流，铸锭表面的氧化皮，润滑剂等污物流入其中，而导致金属之间的分层。缩尾一般在制品横截面上呈环形、弧形或月牙形，个别多孔挤压缩尾呈条状，从中心向边缘延伸。位于制品中心横断面上长度小而严重的称为中心缩尾，位于稍外层呈环状或弧形的称为环状缩尾，位于制品表面的称为皮下缩尾，多孔挤压还出现各种形状的缩尾。

5）断口缺陷　挤制品折断后，断口上出现针孔、夹杂、分层、撕裂、缩尾、层状断口及黄色组织，或者由于组织部均匀导致的其他缺陷统称为断口缺陷。

6）鼓泡　经挤制或拉伸、退火后的产品表面沿加工方向拉长的条状鼓起，剖开后为一空腔，这种鼓起称为鼓泡。鼓泡多呈长条形，表面光滑，剖开内部有金属光泽，个别伴生氧化物或其他夹杂。

7）分层　管棒型线材沿加工方向剖开后呈现缝隙称为分层。层与层之间接触平整，有些有氧化色或夹杂；断口检查，出现断口分层现象。

编写：陆　慧（上海材料研究所）



第 4 章　结构钢的金相检验

结构钢可分为碳素结构钢和合金结构钢两大类。其含碳量的质量分数一般在0.12%~0.74%范围内，大多属于亚共析钢。该两类钢具有良好的塑性，通过热处理后可得到具有一定强度和韧性，因此在机械制造和工程建筑行业中获得了广泛的应用。由于这两类钢的构件制作往往经受各种不同的冷、热加工工序，故出现的显微组织也往往各异。结构钢的金相检验主要内容包括：鉴别各种冷、热加工处理后的组织，鉴别和评定钢中非金属夹杂物的类型、数量以及在生产工艺过程中所出现的组织缺陷等。

1　碳素结构钢和合金结构钢的基本组织

碳素结构钢中仅含有少量的锰、硅、硫、磷、氧、氮等元素。这些元素是由于矿石及冶炼等原因进入钢内，它们对钢的性能有一定影响。碳素结构钢一般按其含碳量进行划分，含碳量的质量分数≤0.25%称低碳钢；含碳量0.25%~0.6%称中碳钢；含碳量>0.6%称高碳钢。合金结构钢是在碳素钢基础上，加入一些合金元素来弥补碳素结构钢性能的不足，其目的是提高钢的强度、韧性、塑性、耐磨性等各方面的性能要求。碳素结构钢和合金结构钢，随着处理工艺不同，会出现各种不同的组织，如铁素体、渗碳体、珠光体、铁素体魏氏组织、奥氏体、马氏体、回火马氏体、回火托氏体、回火索氏体、贝氏体组织等。

1）铁素体　铁素体又称纯铁体，属体心立方结构。在碳素结构钢中，它是碳固溶于α-Fe中的固溶体，在合金钢中则是碳和合金元素固溶于α-Fe中的固溶体。碳在α-Fe中的溶解量是很低的，在A_1温度碳溶解量的质量分数最大值是0.02%。随着温度下降，碳的溶解度降低至0.008%。用（4+96）硝酸酒精溶液浸蚀，能显示铁素体组织（图7.4-1）。在光学显微镜下，铁素体呈白亮色及多边形，也可呈块状、月牙状、网络状等。铁素体性软而韧，一般硬度在100HB左右。

2）渗碳体　渗碳体是一种化合物。在碳钢中，渗碳体由铁和碳化合而成，分子式为Fe_3C，其含碳量的质量分数为6.69%。在合金钢中，形成合金渗碳体，分子式为（Fe，M）$_3$C。渗碳体性硬而脆，硬度在800HV以上。用（4+96）硝酸酒精溶液浸蚀，能清晰地显示渗碳体组织，其形态呈白色的条片状、粒状、网络状、半网络状等，见图7.4-2。

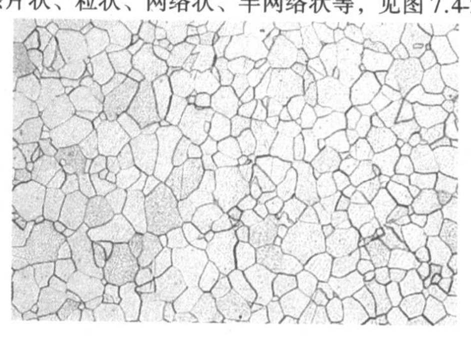


图7.4-1　铁素体组织　100×

3）珠光体　珠光体是铁素体和渗碳体的机械混合物。按碳化物的分布形态又将珠光体分成片状珠光体和球状珠光体。

①片状珠光体　钢从奥氏体过冷到A_1线以下的温度，在C曲线上部发生共析转变的产物。当奥氏体冷却到C曲线上部时，渗碳体首先在奥氏体晶界处形核，并不断地从周围的奥氏体中获得碳原子而成长。与此同时，渗碳体周围的奥氏体中含碳量将不断降低，这就使得部分奥氏体转变成铁素体片。如此反复进行，奥氏体共析转变最终为铁素体与渗碳体彼此相间形如指纹呈层状排列的珠光体组织。按照珠光体层间距的大小，又将它分成粗珠光体、珠光体、中珠光体和细珠光体四类（见表7.4-1）。

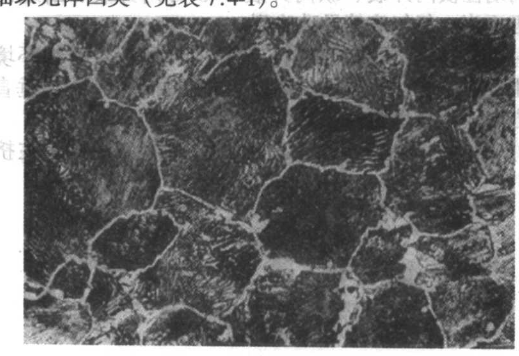


图7.4-2　网状渗碳体组织　100×

表7.4-1　珠光体的层片间距

组织类型	层片间距/μm
粗珠光体	>0.7
珠光体	≈0.5
中珠光体	≈0.25
细珠光体	≈0.1

珠光体的粗细主要取决珠光体的形成温度及冷却速度，奥氏体的过冷度越大，形成的片状珠光体就越细，其硬度和强度也就愈高。用（4+96）硝酸酒精溶液浸蚀时，能清晰地显示珠光体的层状组织，这是因为试样在浸蚀时，铁素体与渗碳体的交界处受到电化学作用产生凹洼，故在直射光照射下变成黑色线条，因而呈现层状（图7.4-3）。



图7.4-3　片状珠光体组体组　500×

②球状珠光体　钢在球化退火处理后得到的显微组织。球状珠光体中的渗碳体呈球粒状，它分布在铁素体的基体上（图7.4-4）。渗碳体的球粒大小取决于球化退火工艺，特别是冷却速度，根据渗碳体球粒大小，可将球状珠光体分为粗球状珠光体、球状珠光体、细球状珠光体和点粒状珠光体四类。

4）魏氏组织　亚共析钢在铸造、锻造、轧制、焊接和



热处理时，由于高温形成粗晶奥氏体。在冷却时，游离铁素体除沿晶界呈网状析出外，还有一部分按切变机制形成铁素体从晶界并排向晶粒内部生长，或在晶粒内部独自析出。这种针片状铁素体分布在珠光体基体上的组织称为魏氏组织（图7.4-5）。过共析钢在一定条件下也会形成魏氏组织，但析出相是针状渗碳体。用（4+96）硝酸酒精溶液能清晰显示其魏氏组织（图7.4-6）。

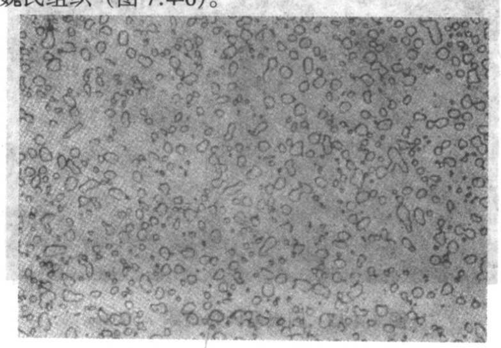


图7.4-4 球粒状珠光体组织 500×



图7.4-5 铁素体魏氏组织 100×

5）贝氏体 贝氏体是钢的奥氏体在珠光体转变区以下，M_s点以上的中温区转变产物。它基本上也就是铁素体与渗碳体两相组织的机械混合物，但形态多样，不像珠光体那样呈层状排列。从金相的形态特征来看，可分为上贝氏体、下贝氏体、粒状贝氏体、无碳贝氏体、柱状贝氏体、反向贝氏体。通常热处理中常见三类贝氏体：羽毛状、针状和粒状三类。其中羽毛状为上贝氏体，针状为下贝氏体，粒状为粒状贝氏体。



图7.4-6 渗碳体魏氏组织 100×

① 上贝氏体 特征是条状铁素体大致平行排列呈羽毛状，在铁素体条之间存在短杆状碳化物（图7.4-7）。

② 下贝氏体 基本特征是呈针片状，有一定取向，它比淬火马氏体更容易浸蚀，极相似于回火马氏体，在下贝氏体针内有碳化物存在，渗碳体的排列与针的长轴呈55°~60°，见图7.4-8。

③ 粒状贝氏体 基本特征是外形相当于多边形的铁素体，在铁素体内存在不规则的小岛状组织。当钢的奥氏体冷到稍高于上贝氏体形成温度时析出铁素体，有一部分碳原子从铁素体通过铁素体与奥氏体相界面迁移到奥氏体内，使奥氏体不均匀富碳，从而使奥氏体向铁素体的转变被抑止。这些奥氏体区域一般形如孤岛，呈粒状或长条状，分布在铁素体基体上（图7.4-9）。根据奥氏体的成分及冷却条件，粒状贝氏体内的奥氏体可以发生三种变化：可以全部或部分分解为铁素体和碳化物；或部分转变为马氏体；也可以仍然保持富碳奥氏体。

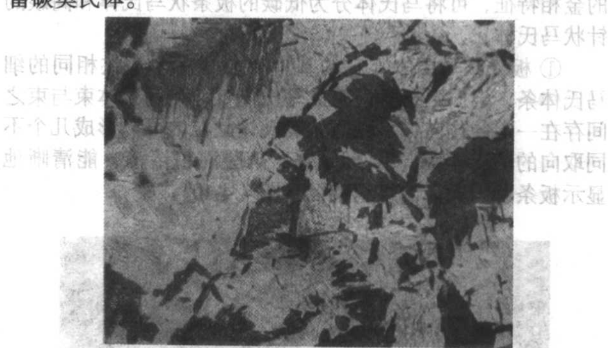


图7.4-7 上贝氏体组织 500×

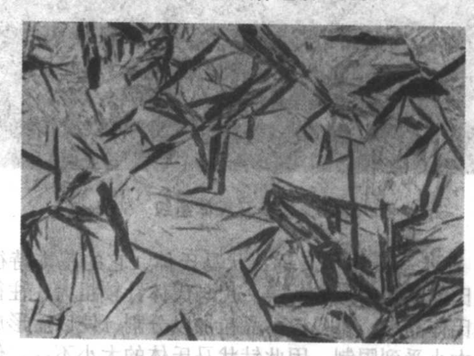


图7.4-8 下贝氏体组织 500×

6）奥氏体 在碳钢中，奥氏体是碳溶于γ-Fe中的固溶体。在合金钢中，奥氏体则是碳和合金元素固溶于γ-Fe中的固溶体。奥氏体具有面心方结构，它是一个高温相，在高温时才稳定存在。在室温时奥氏体将转变成其他组织。结构钢经淬火后有可能会存在残留奥氏体，它分布在马氏体针间隙中，或分布在下贝氏体针间隙中，不易受浸蚀，在光学显微镜下呈白色。

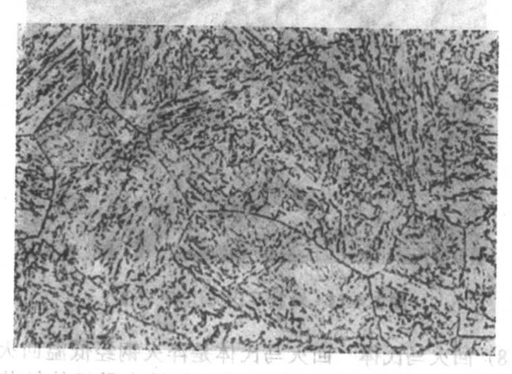


图7.4-9 粒状贝氏体组织 500×

7）马氏体 在碳钢中，马氏体是碳溶于α-Fe中的过饱和固溶体。在合金钢中，马氏体是碳和合金元素溶于α-Fe中的过饱和固溶体。马氏体是过冷奥氏体作快速冷却，在M_s点（马氏体转变开始）与M_f（马氏体转变终止）点之间

以切变方式发生转变的产物。当钢的奥氏体以极快速度冷却下来时，过冷奥氏体来不及分解至马氏体开始形成温度（M_s），以极其急速转变成马氏体，这时铁和碳原子都来不及扩散，只是由 γ-Fe 的面心立方晶格转变为过饱和的 α-Fe 的体心正方，即由碳在 γ-Fe 中的固溶体转变为碳在 α-Fe 中的过饱和固溶体，故马氏体转变是无扩散的。由于碳在 α-Fe 中的溶解度极小，因此转变的产物是碳在 α-Fe 中的过饱和固溶体产物，这种过饱和的固溶体称为马氏体。根据马氏体的金相特征，可将马氏体分为低碳的板条状马氏体和高碳的针状马氏体。

① 板条状马氏体　它的基本特征是尺寸大致相同的细马氏体条，定向平行排列组成马氏体束，在马氏体束与束之间存在一定的位向，一颗原始奥氏体晶粒内可以形成几个不同取向的马氏体束。用（4＋96）硝酸酒精溶液，能清晰地显示板条状马氏体的组织特征（图 7.4-10）。

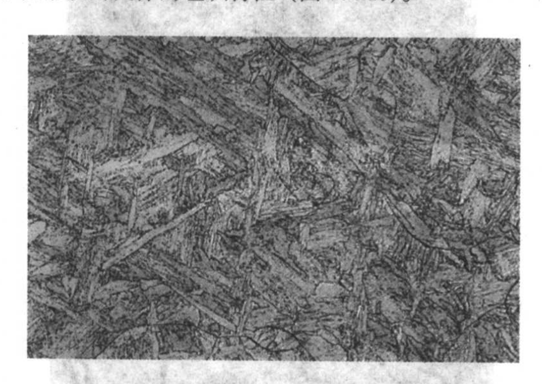


图 7.4-10　板条马氏体组织　500×

② 针状马氏体　又称片状马氏体，它的基本特征是在一个奥氏体晶粒内形成的第一片马氏体针较粗大，往往横贯整个奥氏体晶粒，将奥氏体晶粒加以分割，使以后形成的马氏体针大小受到限制，因此针状马氏体的大小不一，但针状马氏体的分布有一定的规律，基本上马氏体针按近似 60°角分布。且在马氏体针叶中有一中脊面，碳量愈高，愈明显，通常在马氏体周围有残留奥氏体伴随，由于针状马氏体形成在较低温度，故自回火现象很弱，在用相同试剂浸蚀时，针状马氏体比板条状马氏体显得明亮（图 7.4-11）。

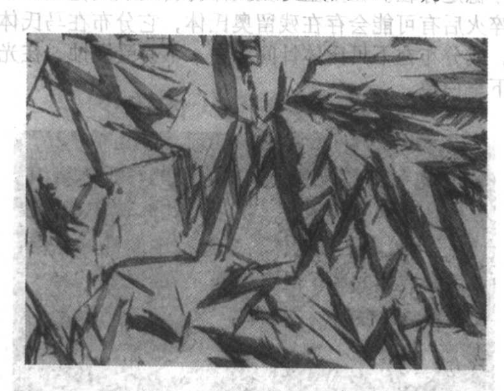


图 7.4-11　针状马氏体组织　500×

8）回火马氏体　回火马氏体是淬火钢经低温回火后的产物。回火马氏体的基本特征是；仍具有马氏体针状特征（图 7.4-12），但经浸蚀后显示的颜色比淬火马氏体要深。在光学显微镜下的形貌与下贝氏体相似。马氏体内析出物为 ε-碳化物，呈无规则分布。

9）回火托氏体　回火托氏体是淬火钢经中温回火后的产物。其基本特征是：马氏体针状形态将逐步消失，但仍隐约可见（某些合金钢、特别含铬等元素的钢，由于合金铁素体的再结晶温度较高，故仍保持明显的针状形态），回火时析出的碳化物细小，在光学显微镜下难以分辨清楚，只有在电子显微镜下可以看出碳化物的颗粒（图 7.4-13）。

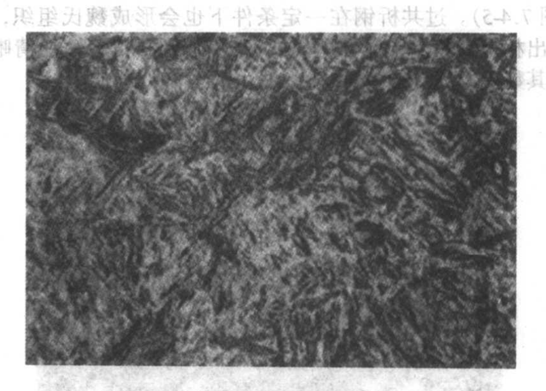


图 7.4-12　回火马氏体组织　500×

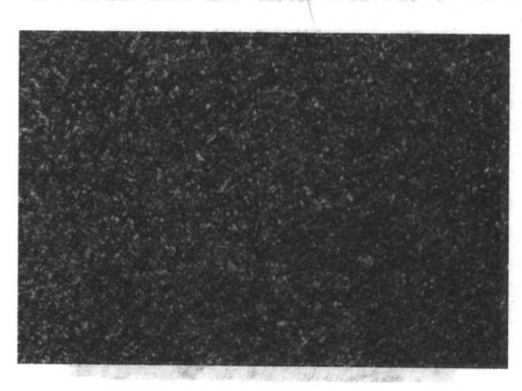


图 7.4-13　回火托氏体组织　500×

10）回火索氏体　回火索氏体是淬火钢经高温回火后的产物，由于回火温度较高，碳化物进一步聚集长大，故其基本特征是：铁素体＋细小颗粒状碳化物，在光学显微镜下能分辨清楚，这种组织有时又称为调质组织（图 7.4-14），它具有良好的强度和韧性的配合。

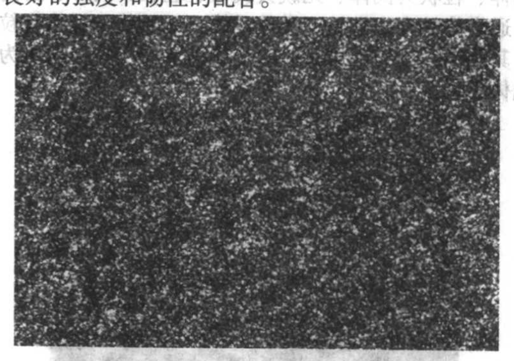


图 7.4-14　回火索氏体组织　500×

2　冷变形钢的金相检验

冷变形钢是指可以在常温下用冲压或拉拔等冷变形的方法，以制成某种机械配件或毛坯的钢材。

2.1　冷冲压用钢的组织检验

用于冲制形状复杂、受力不大、表面质量要求高的零件，一般使用的是深冲冷轧薄板，主要牌号有 08、08F、10 等钢种。用于锅炉、船舶、桥架、高压容等构件时，常采用 20、16Mn、15MnV、14MnNb 等钢种。冷变形钢的典型组织为

冷轧薄板的显微组织，其形态为等轴或“饼形”的铁素体晶粒和均匀分布的颗粒状碳化物。而热轧钢板为等轴铁素体和片状或粒状珠光体，但以粒状珠光体更有利于冲压变形。

冷变形钢的铁素体晶粒度评级标准是GB/T 4335—1984《低碳钢冷轧薄板铁素体晶粒度测定法》。该标准适用于含碳量的质量分数小于0.2%的低碳冷轧薄板。对于低碳低合金钢薄板亦可参照使用。铁素体晶粒的形态、大小对冲压性能是有影响的。铁素体晶粒呈薄饼时，钢材经受的塑性变形应变值较大，冲压时能阻碍钢板厚度方向的变薄和破裂，故可以提高钢板的冲压性。铁素体晶粒过细，则冲压变形时易加工硬化，故冲压性能差，使冲模的寿命下降。晶粒粗大的钢板塑性较差，冲压时在变形较大的部位易产生裂纹。当铁素体晶粒大小不均匀时，由于大小不同的晶粒具有不同的延伸量，冲压时会由于较大的内应力而产生裂纹，同时使冲压表面显得粗糙不平呈橘皮状，所以在生产中对钢材的晶粒度常作出限制。交货状态的碳素钢薄板和钢带的铁素体晶粒度应符合GB/T 710—1991标准规定。

游离渗碳体评定按GB/T 13299—1991《钢的显微组织评定法》进行，评级图共分6个级别，由0~5级组织。根据游离渗碳体的形态又分为A系列、B系列、C系列。A系列是根据形成晶界渗碳体网的原则确定的，它以个别铁素体晶粒外围被渗碳体网包围部分的比率作为评定原则。B系列是根据游离渗碳体颗粒构成单层、双层及多层不同长度链状和颗粒尺寸的增大原则来确定的。C系列是根据均匀分布的点状渗碳体向不均匀的带状结构过渡原则确定的。交货状态的碳素结构钢薄板及钢带中游离渗碳体允许范围应符合CB/T 710—1991的规定。由于游离渗碳体的硬度很高，冲压时几乎不变形，所以低碳钢的冲压性能与游离渗碳体的形状、分布有密切关系。若游离渗碳体呈分散的点状、短链状时，对钢的冲压性能影响不大。若呈长链状或网状分布，则钢的冲压性能极坏，网状分布愈完整影响愈严重，甚至造成大量钢材报废。对于不良分布的游离渗碳体可用正火来改善或消除。

低碳钢板经热轧缓慢冷却后常出现铁素体和珠光体相间的带状组织，它使钢板性能呈现方向性，冲压时呈带状组织偏析分布的片状珠光体较铁素体难以发生塑性变形而致开裂。检验带状组织可按GB/T 13299—1991标准进行评级。试样磨面应为纵向，放大倍数为100X，评定时应选择试面各视场中最大级别处和标准中相应的级别进行比较后评定。GB/T13299—1991标准中的带状组织标准评级图由3个系列各6个级别（0~5级）组成。

A系列适用于含碳量的质量分数小于或等于0.15%钢的带状组织评级。B系列指定为含碳量的质量分数在0.16%~0.30%钢的带状组织评级。C系列适用于含碳量质量分数在0.31%~0.50%钢的带状组织评级。带状组织可用正火或高温扩散退火及随后的正火方法消除。如果显微组织中有无变形的夹杂物（MnS等），则在消除带状组织后能明显地去除材料的各向异性；反之若变形夹杂物较多，则即使消除了带状组织，对钢材横向性能改善也不大.。

铁素体呈针片状平行或交叉分布在珠光体基体上，这种组织称为魏氏组织。因针片状铁素体有分割基体的作用，故降低了钢的冲压性能。但含碳的质量分数在0.15%以下的钢，特别是碳钢不易形成魏氏组织。魏氏组织按GB/T13299—1991标准进行评级。评定时应选择试面上最严重视场进行评定。评定的标准评级图由2个系列6个级别（0~5级）组成。A系列适用于含碳量质量分数0.15%~0.30%钢的魏氏组织评级.B系列适用于含碳量质量分数0.31%~0.50%钢的魏氏组织评级。魏氏组织可经过适当的正火处理加以消除。

2.2　冷拉结构钢的组织检验

冷拉结构钢是用优质碳素结构钢和合金结构钢的热轧钢，在常温下拉制而成的。冷拉结构钢的主要牌号有15、25、45、15Mn钢等。冷拉结构钢经冷拉变形后其显微组织中铁素体晶粒由原来等轴状变为沿着变形方形向延伸的晶粒，晶界面积也因晶粒的伸长变扁而增大，晶内出现滑移线，当变形量很大时，铁素体晶粒被拉成纤维状，晶界处如有珠光体也被拉成长条状，其中渗碳体不易变形而破碎，当冷拉结钢构原始组织具有粗片状珠光体或网状渗碳体时，易形成冷加工纤维状组织（图7.4-15）。

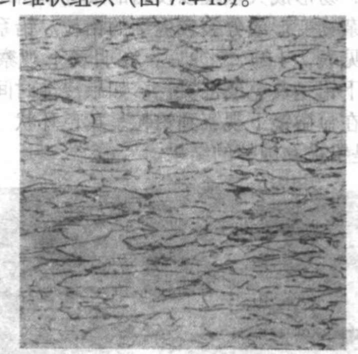


图7.4-15　10钢冷拉纤维状组织　100×

如果将钢的原始组织改变为细珠光体或使珠光体中的渗碳体球化，则钢材在冷拔时的塑性能力将会大大提高。冷拉结构钢金相检验可按GB/T 3078—1994有关规定执行，其中有以下几项内容：断口检验按GB/T1814—1979《钢材断口检验法》进行检验。低倍组织和缺陷检验按GB/T 226—1991《钢的低倍组织及缺陷酸蚀试验法》。低倍缺陷组织按GB/T1979—2001《结构钢低倍组织缺陷评级图》进行评级。脱碳层的检验可按GB/T 224—1987《钢材脱碳层深度测定法》进行测定。测定时，在显微镜下观察与脱碳层成垂直的试面，试面的边缘不应抛磨成圆角。

非金属夹杂物检验可按GB/T 10561—1989《钢中非金属夹杂物显微评定法》进行评级，测定时是选择JK评级图还是选择ASTM评级图，这要看供需双方协议中的规定，然后进行夹杂物的分类，按其形态和大小进行评定。

铁素体晶粒度可按GB/T 4335—1984《低碳钢冷轧薄板铁素体晶粒度测定法》进行，也可按GB/T6394—2002《金属平均晶粒度测定法》进行评定。带状组织检验可按GB/T13299—1991《钢的显徽组织评定方法》进行评级。

2.3　冷变形钢材热处理后的组织

将经过冷变形的钢材加热到低于再结晶温度，保温一定时间并缓慢冷却。这时钢中的内应力基本消除，但显微组织及力学性能无大变化，仍保留加工硬化现象。当加热温度升到再结晶温度以上，并保温一定时间，这时钢发生再结晶现象，原先被拉长或压扁的铁素体晶粒变为等轴晶粒，而渗碳体发生球化，此时金属的各种性能恢复到变形前的状况。再结晶退火一般得到细而均匀的等轴晶粒。但如果加热温度过高或保温时间过长，则再结晶的晶粒又会发生长大且粗化，材料的冲击韧性下降。

3　易切削结构钢的金相检验

在普通的结构钢中加入硫、磷、钙、铅等合金元素，使其形成某种易切削相，从而改善钢的切削性能，这种钢称为易切削钢。易切削钢用代号“Y”表示，主要牌号有Y12、Y15、Y20、Y30、Y40Mn、Y45Ca、YT12Pb等。



3.1 硫系易切削钢中夹杂物的形态特征

含硫易切削钢中，夹杂物相主要为 MnS 和 FeS。MnS 在钢锭中呈球形及不规则点状分布，经热轧的钢材中 MnS 则沿轧制方向断续分布，并形成条状或拉长的夹杂物（图 7.4-16）。

3.2 铅系易切削钢中夹杂物的形态特征

铅与铁在液态时互不溶解，铅也几乎不溶于固态铁中，故单相的铅常呈微粒状（≤3 μm），均匀分布在钢中，如果铅含量过高，易形成大颗粒以及铅的成分偏析。钢在热加工时可使铅夹杂物变形或分裂成更细的铅粒。铅系易切削钢经化学试剂（见表 7.4-2）浸蚀后，在明场下观察：铅呈黄褐色；在暗场下铅呈黄色或橙黄色。如果浸蚀时间过长或冲洗力过大，则在显微镜下观察到铅粒呈黄色环状（成黑色圆形小坑），这是铅被腐蚀掉的结果。

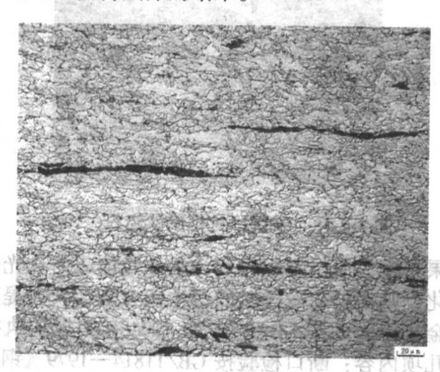


图 7.4-16　Y12 易切削钢夹杂物及组织　200×

表 7.4-2　显示刚中铅的试剂

编号	无水乙醇	碘化钾	甘油	硝酸	浸蚀时间
1	100 mL	2.5 g	5 mL	0.8 mL	15～20 s 仅观察 Pb 分布局
2	100 mL	3 g	6 mL	1 mL	15～30 s 显示 Pb 颗粒及组织

3.3 易切削结构钢的组织检验

易切削钢表面不得有裂缝、折叠、撕裂和瘢疤，对于冷拉条钢表面不得有裂纹、夹杂、气孔、氧化皮等。对于低倍组织及缺陷评定按 GB/T 226—1991 和 GB/T1979—2001 标准进行，一般疏松和偏析均不应超过 3 级。易切削钢的基体组织一般是铁素体（或奥氏体）及碳化物。具有这两相的材料切削加工性主要取决于两者含量的多少、形状和分布状况。一般来说，低碳易切削钢基体组织应为铁素体和粗片状珠光体或冷拔变形的铁素体和珠光体；中碳易切削钢的基体组织应为部分球化珠光体组织；高碳易切削钢基体组织应为完全球化组织，以利于提高切削性能。

4 低碳马氏体钢的组织检验

低碳马氏体钢的含碳量的质量分数为 0.15%～0.25%。加入 Cr、Mn、Mo、Ti、B、V、Ni 等合金元素的低合金钢，淬火后在低温回火状态下使用。该钢具有良好的综合力学性能和工艺性能，因此近年来在矿山、汽车、石油等行业得到广泛的应用。典型牌号有 20Cr、20CrMo、15MnVB、20SiMnVB、18Cr2Ni4W 和 25Cr2Ni4W 等。这类钢的热处理，一般加热到 Ac_3 以上 30～50℃，保温后快速冷却，使得工件淬火得到低碳马氏体组织。淬火后的工件在 200℃左右回火后使用，使得该工件具有一定的韧性和耐磨性。低碳马氏体钢的原材料检验按 GB/T 13299—1991 检验其带状组织和魏氏组织。夹杂物按 GB/T 10561—1989 进行评定。脱碳层按 GB/T 224 —1987 测定。晶粒度按 GB/T6394—2002 检验。钢的低倍组织及缺陷酸蚀试验按 GB/T 226—1991 和 GB/T1979—2001 进行。

4.1 淬火欠热组织检验

若工件的淬火加热温度低于钢的临界点 AC3 或保温时间不够，只发生部分奥氏体化，而一部分铁素体未转变，结果得到的组织为低碳马氏体和铁素体（图 7.4-17）。这种淬火后保留下来的铁素体形态常呈月牙状或块状，而马氏体的板条短小，奥氏体晶粒较细。

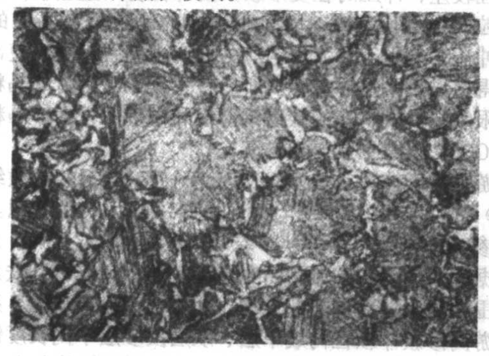


图 7.4-17　20Cr 钢淬火欠热组织　500×

4.2 淬火过热组织检验

若工件的淬火加热温度过高，或保温时间过长，致使奥氏体晶粒粗化，淬火得到粗大的板条状马氏体。也有可能由于预备热处理不当，原始组织没有细化，如严重的魏氏组织伴随的粗晶组织，虽经正常淬火，也会得到粗大马氏体。对于低碳马氏体，若淬火加热温度超过 1 000℃，随着淬火温度的提高奥氏体的晶粒粗化非常明显。

4.3 淬火欠淬透组织检验

淬火处理时要获得全马氏体组织，必须使钢的淬火冷却速度大于临界淬火冷却速度，否则高温奥氏体在形成马氏体前先析出部分铁素体或托氏体或珠光体，这种有非马氏体组织的存在称为欠淬透（图 7.4-18）。先析出的相或组织往往沿奥氏体晶界分布，而对某些过冷奥氏体不太稳定的钢，当淬火相对冷速不足时，在相变的初始阶段会析出一部分羽毛状的上贝氏体。

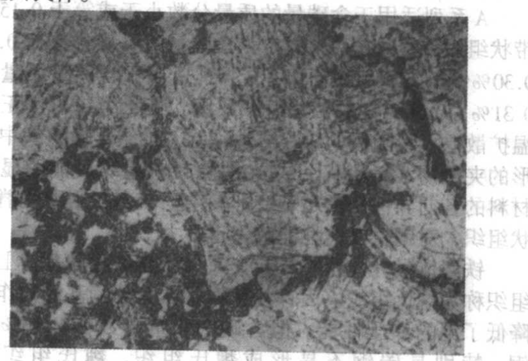


图 7.4-18　20Cr 钢淬火欠透组织　500×

5 低碳低合金钢的组织检验

低碳低合金钢是在含碳量低的碳素钢基础上加入少量的合金元素（一般≤3%）而获得高强度（特别是屈服点 Rel）、



高韧性和良好的可焊性及其他特殊性能的钢种。

钢材断口检验：按 GB/T1814—1979 标准进行。钢的低倍组织及缺陷酸蚀试验和缺陷的分类及评定按 GB/T226—1991 和 GB/T1979—2001 标准进行。

原材料组织检验：对于铁素体和珠光体型钢，正常组织为等轴铁素体 + 细片状珠光体。

热轧态的钢：其组织为带状铁素体 + 珠光体。原材料中的魏氏组织、带状组织、脱碳层、晶粒度等可按 GB/T13299—1991 、GB/T224—1987 和 GB/T6394—2002 有关标准进行评定。

贝氏体钢：在热轧或热处理后会产生贝氏体，具体何类贝氏体组织，视加热温度和冷却速度而定。

马氏体型钢：根据其热处理的淬火工艺，一般为板条状马氏体或板条状马氏体 + 极少量的铁素体。

由于低碳低合金钢用途广泛，其各类材料中含的合金元素及量的不同及热处理或热加工状态的不同，得到的组织不同。表 7.4-3 归纳了常用低碳低合金钢的显微组织、材料牌号及其特性。

表 7.4-3　常用低碳低合金钢的显微组织、材料牌号及特性

类别	常用的材料牌号	显微组织	材料的特性
铁素体和珠光体型钢	09Mn、10MnPNbRE、06AlNbCuV 等	铁素体 + 珠光体	这类钢的屈服点为 300 ~ 600 MPa，大多数在热轧态使用。显微组织中铁素体晶粒大小及分布形态对钢的冲击韧性、脆性转折温度有重大影响。均匀、细小、等轴的铁素体晶粒和细片状珠光体是最有利的
低合金耐候钢	焊接结构耐候钢 16CuCr、12-MnCuCr、15MnCuC、15MnCuCr-QT 和高耐候性结构钢 09CuPCrNi-A、09CuPCrNi-B、09CuP 等	铁素体 + 珠光体	钢中含有耐大气和海水腐蚀或细化晶粒的元素，因此该类钢有较高的强度和屈强比及较低的缺口和时效敏感性，有较好的韧性和可焊接性，并且还具有较低的脆性转折温度。加入少量的铜，铬以及镍、钼及微量的 Nb、Ti、Zr、V 等元素使其在金属基体表面形成一层保护膜，以提高钢材的耐候性
低合金汽车用钢	16Mn、09MnREL、06TiL、09SiVL、16MnREL 等	易变形的铁素体 + 珠光体	广泛用于汽车大梁、托架及车壳等结构件，主要包括 4 种类型：①较低强度的低合金钢，屈服点 255 ~ 345 MPa，具有较好的冲压性能。②微合金化钢，屈服点 276 ~ 552 MP，通过控制硫化物夹杂的形态，改善钢的横向塑性和可成形性。③低合金双相钢，屈服点≥552 MPa，冷轧后在临界区连续退火及快速冷却处理，具有高应变硬化能力。④高延性高强度钢，如汽车车门、挡板用钢板，冷轧后进行消除应力退火，可获得高强度的屈服点 552 ~ 980 MPa
低合金工程机械用钢	20MnSi、20MnTi、20MnSiV、20MnNb、HQ70、HQ80、HQ100 等	（1）铁素体 + 珠光体 （2）铁素体 + 珠光体 + 沉淀硬化相 （3）低碳马氏体或低碳马氏体 + 铁素体	这类钢属于可焊接性低合金高强度钢，要求强度高、低温韧性、耐磨性、耐蚀性和抗疲劳性优良，焊接性好。主要有①热轧型厚板，加有微量的 Nb，V 或 Nb-V 复合的 C-Mn 系钢，不必热处理就具有相当于正火钢的性能。②沉淀硬化型高强度厚板，在 Ni 质量分数为 0.7% ~ 1%、Mo 质量分数为 0.25% 的钢中添加 Cu 质量分数为 1.0% ~ 1.3%，利用 Cu 产生沉淀硬化，这类高强度钢板具有优良的低温韧性。③淬火—回火型高强度厚板，厚度为 75 ~ 175mm，经淬火回火处理后，抗拉强度可达 700 MPa 以上
低合金油气管线用钢	X52、X60 ~ X65、X70、X80 ~ X100 等	（1）铁素体 + 珠光体 （2）铁素体 + 珠光体 + 沉淀硬化相 （3）贝氏体 + 铁素体 （4）低碳马氏体 + 铁素体	石油和天然气管线工程、高压输送以及海底管线用钢等，要求：①钢中合金元素和组织的作用是既提高屈服强度，又降低韧脆转折温度。②要求尽可能降低非金属夹杂物含量，通过加钙和稀土元素对硫化物形态进行控制，可获得钢的良好成形性和减少其力学性能的各向异性。③要求降低碳含量，具有良好的焊接性能
低合金海洋工程结构钢	12Mn、16Mn、12MnV、15-MnTi、10MnPNbRE、14MnVTiRE 等	（1）铁素体 + 珠光体 （2）形变铁素体 + 珠光体	海洋平台主体结构用钢、海洋平台用抗层状撕裂钢、焊接无裂纹钢以及其他海洋工程用钢。海洋平台因其所处的环境复杂，时常受到强海浪和风力的袭击，要求海洋平台用钢具有中等以上强度，良好的抗海水腐蚀和抗低温断裂能力，较高的疲劳强度和优良的焊接性等。还要求用于某些重要部位的板材具有抗层状撕裂性能，为了能在恶劣的条件下保证焊接质量，又要求焊接裂纹敏感性低的钢材

续表 7.4-3

类别	常用的材料牌号	显微组织	材料的特性
压力容器用钢和低温用钢	Q235-A·F、Q235-A、Q235-B、Q235-C、20R、16MnR、15-MnVR、15MnVNr、18MnMoNR、13MnNiMoR、07MnCrMVR、16-MnDR、09Mn2VR、07Mn-NiCrMoR、15MnNiDR、09-MnNIDR、15NiDR、15Mo3、14Cr1MoR、12Cr2Mo1R	(1) 铁素体+珠光体 (2) 形变铁素体+珠光体 (3) 贝氏体+铁素体 (4) 索氏体+铁素体	根据压力容器的使用条件、设计温度、压力、介质特性和操作特点，可分为既有碳素结构钢，和添加少量的合金原素形成的低合金高强度钢和合金结构钢及低温钢；及在钢中加入 Mo、铬等合金元素后能显著提高钢材的高温持久强度和蠕变极限中温抗氢钢等
低碳低合金贝氏体型钢	10CrMnBA、10CrMnMoBA、10-Cr2Mn2MoBA、18Mn2CrMoBA、55SiMnMo	(1) 粒状贝氏体或粒状贝氏体+铁素体 (2) 针状贝氏体 (3) 上贝氏体或上贝氏体+铁素体	钢中加入 Mo、B 等合金元素可阻止奥氏体在高温区分解，使之在相当宽的冷却速度下即可得到贝氏体。这类钢一般能在热轧态直接冷却得到贝氏体，故常在热轧态使用
低碳低合金马氏体型钢	20Mn、20Cr、20MnV、20CrMo、20CrMnSi、15MnVB、20MnTiB、20SiMnVB、18Cr2Ni4W、25Cr2Ni4W	低碳马氏体 低碳马氏体+铁素体	由于这类钢含有合金元素而使淬透性提高，因而淬火后能得到低碳马氏体而使钢强化。低碳马氏体钢一般通过淬火处理+低温回火后直接使用

6 调质钢的金相检验

调质钢通常是指采用调质处理（淬火加高温回火）的中碳优质碳素结构钢和合金结构钢，如 45、45Mn、35Mn2、42SiMn、30Mn2MoW、37SiMn2MoV、40B、40Cr、40CrV、40MnVB、35CrMo、40MnB、40CrMn、45CrNi、37CrNi3、30CrMnSi、38CrMoAlA、40CrNiMoA 和 40CrMnMo 等。调质钢主要用于制造在动态载荷或各种复合应力下工作的零件（如机器中的传动轴、连杆、齿轮等）。这类零件要求钢材具有较高的综合力学性能。

1）原材料组织检验　调质工件在淬火前的理想组织应为细小均匀的铁素体加珠光体，这样才能保证在正常淬火工艺下获得良好的淬火组织——细小的马氏体。

2）脱碳层检验　钢材在热加工或热处理时，表面因与炉气作用而形成脱碳层。脱碳层的特征是表面铁素体量相对心部要多（图 7.4-19）或表面全部为铁素体，从而使工件淬火后出现铁素体或托氏体组织，回火后硬度不足，耐磨性和疲劳强度下降。因此调质工件淬火后不允许有超过加工余量的脱碳层。试样的磨面必须垂直脱碳面，边缘保持完整，不应有倒角。试样的浸蚀剂用（4+96）硝酸酒精即可。脱碳层的具体测量方法可按 GB/T 224—1987 标准进行。

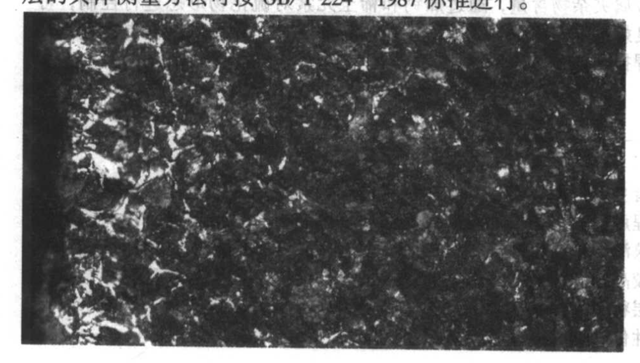


图 7.4-19　45 钢锻件表面脱碳层组织　100×

3）调质钢锻件的过热和过烧组织检验　锻造加热时，不仅奥氏体晶粒粗大，而且有部分碳化物发生溶解，而在最后冷却时奥氏体晶界上重新析出新的相。一般过热时，不仅出现粗大的奥氏体晶粒并产生铁素体魏氏组织。在一些低合金钢中还会出现粗大的贝氏体或马氏体组织，有时锻件过热会有 MnS 或 FeS 沿奥氏体晶界析出。一般试剂无法显示奥氏体晶界，最好的方法是用饱和的硝酸铵溶液进行电解浸蚀。电流密度控制在 $1A/mm^2$，浸蚀后试样的奥氏体晶界呈白色网状。由于过热锻件晶粒粗大，材料的塑性和韧性下降，容易造成脆断（图 7.4-20）。当钢加热到更高温度，接近液相线时，会出现过烧现象。过烧特征是钢的粗大奥氏体晶界被氧化和熔化，锻造时将产生沿晶裂纹（图 7.4-21），而在锻件表面出现龟裂状现象。锻件经调质处理后的组织可按 GB/T 13320—1991《钢质模锻件金相组织评级图及评定方法》进行评定。该标准分碳素钢和合金钢的正火处理组织评级及调质处理后的组织评级，共有 4 套评级图，每套评级图分 8 个级别（1~8）。

4）调质钢的淬回火组织　调质钢正常淬火组织为板条状马氏体+少量针状马氏体。当含碳量较低时，如 30CrMo 等，淬火形态特征趋向于低碳马氏体。当含碳量较高，如 50CrV 等，淬火形态特征趋向于高碳马氏体。如果淬火加热温度过低，或保温不足，奥氏体未均匀化，或淬火前预先热处理不当，未使原始组织变得细匀一致，导致工件淬、回火后的组织为回火索氏体和未溶的铁素体。如果淬火加热温度正常，且保温时间足够，但冷却速度不够，以致不能淬透，结果沿工件截面各部位将得到不同的组织，即从表层至中心依次出现马氏体、马氏体和托氏体、托氏体和铁素体等组织。甚至表层也不能得到全马氏体组织。当工件淬火温度正常，保温时间足够，且冷却速度也较大，过冷奥氏体在淬火过程中未发生分解，那么淬火后得到的组织应是板条状马氏体和针片状马氏体。在随后的高温回火过程中，马氏体中析出碳化物，最终得到的是均匀且弥散分布的回火索氏体。

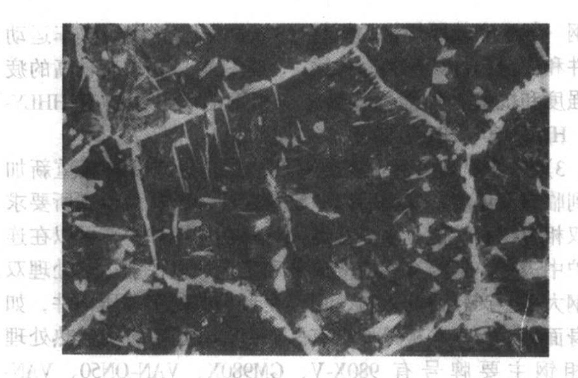


图 7.4-20 45Mn 钢锻件过热组织 100×

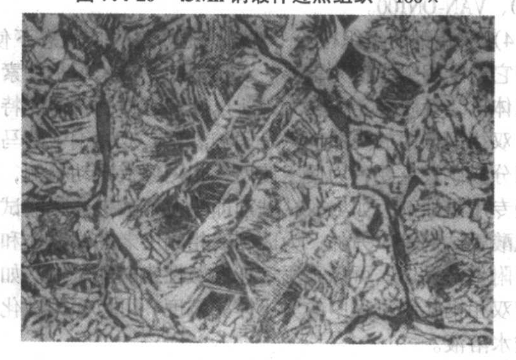


图 7.4-21 35Mn2 钢锻件过烧组织 100×

7 大截面用钢的金相检验

大截面用钢是指锻造大型工件（一般认为直径在700 mm以上），也称为大型锻件用钢。如制造电站发电机转子用34CrMolA、34CrNi3Mo 钢，护环用 50Mnl8Cr4、50Mnl8Cr4N 等，汽轮机高压转子用 27Cr2MolV、28CrNiMoV、25Cr2NiMoV 钢，叶轮用 24CrMoV 钢，化工容器用钢 20MnMoNb，抗氢容器用钢 21Cr3MoWV，热轧辊用钢 60CrMnMo。

7.1 大截面锻件热处理后的组织及特点

大型锻件最终热处理一般为淬火加高温回火。淬火后组织为马氏体及下贝氏体，回火组织为索氏体。下贝氏体是铁素体和渗碳体的二相组织，经硝酸酒精浸蚀后为黑色针片状，在光学显微镜下，下贝氏体针颜色较深。

大截面用钢经调质后其脆性转变温度和钢的淬火组织有关。当钢的淬火组织为马氏体时，锻件的脆性转变温度最低；下贝氏体次之；铁素体和珠光体最高。所以大锻件在淬火过程中应抑制珠光体和铁素体的出现，并减少贝氏体的量。一般来说，截面上的性能从表面至心部逐渐降低，而且由于锻造变形程度的不均匀，始、终锻温度的不一致，致使锻件各个部位的组织和性能均有明显的差异，其程度与冶炼工艺和锻造工艺有关。

7.2 大型铸锻件的金相检验

大型铸锻件的主要缺陷有偏析、夹杂物、气孔、缩松等。解剖大型铸锻件的项目有硫印、酸蚀、夹杂物、组织及组织偏析等。大型铸锻件的截面较大，截面上各处的冷却速度不同，加上偏析关系，致使钢锭或锻件中组织形态、大小、数量均有不同。外层向内，块状铁素体面积增大，同时还会有针状铁素体魏氏组织出现。在偏析带上含碳量较高区域为珠光体。

8 低合金超高强度马氏体钢的金相检验

低合金超高强度钢通常指屈服点达到 1 380 MPa 以上，而合金元素的质量分数在 5%以下的这一类钢。由于它具有高的比强度，所以广泛应用于航空航天工业中。这类钢是由调质钢发展来的，但最终热处理工艺采用淬火加低温回火或等温淬火。使用状态的主要组织为回火马氏体和下贝氏体。其强度主要取决于马氏体固溶的碳含量。碳的强化作用只有在淬火形成马氏体时才能充分发挥。因此超高强度钢都有高的淬透性以保证零件整个截面淬透。当含碳量增加时，强度亦增加，但钢的塑性和断裂韧性下降，工艺性能也随之恶化。在低温回火状态使用的超高强度钢必须通过合理的合金化和高度纯洁的冶炼技术来提高钢的塑性和韧性。常用低合金超高强度马氏体钢的牌号有 40CrNiMoA、40CrNi2MoA、45CrNiMoV、32Si2Mn2MoVA、40CrMnSiMoVA、30CrMnSiNi2A。

超高强度钢在油淬后获得板条状马氏体为主的组织。提高淬火温度会进一步增加板条状马氏体的比例，残留奥氏体的体积分数减少为 1.2%。经 270℃回火，残留奥氏体会降低到 0.15%。这种状态的钢具有高的强度和屈服点，但韧性差。

在 M_s 点以下等温淬火时（如 210℃），贝氏体转变被抑制，组织以扳条状马氏体为主，但残留奥氏体较多，其体积分数可达 14%。270℃回火还有 8%。这时强度接近油淬而韧性有所提高。但过多的残留奥氏体会降低屈服点，若在接近 Ms 点等温（如 300℃），组织以下贝氏体为主，残留奥氏体约（φ）8%，这时强度和韧性都较高。

在 M_s 点上部等温淬火时将出现上贝氏体和粒状贝氏体。残留奥氏体的体积分数可达 10%左右，这时钢具有较高的塑性和韧性，但强度和屈服点较低。

超高强度钢的组织较均匀，主要相之间硬度相差不大，因此制样并不困难。试样浸蚀试剂可用（4+96）硝酸酒精或用苦味酸 1 g+酒精 100 mL+盐酸 5 mL 的维列尔试剂浸蚀均可。使用状态下金相组织有板条状马氏体、下贝氏体、上贝氏体，粒状贝氏体、残留奥氏体。以下为超高强度钢在使用状态下的主要组织及特征。

1）板条马氏体呈不同位向的板条束群，每一束群由许多相互平行的细长条状马氏体组成，板条间为小角晶界，板条群间为大角晶界。电镜下板条清晰可见，板条内可看到大量缠结位错。由于形成温度较高，有自发回火现象，故易被浸蚀呈较深颜色，且不同取向的马氏体衬度不同。

2）片状马氏体呈针片状，片与片间以一定角度相交。电镜下可在片内看到很多极细的均布平行条纹，即孪晶亚结构。不易自回火，淬火态下难以浸蚀，颜色较浅。

3）回火马氏体经低温回火后仍保留淬火时形态，但较易浸蚀。电镜下可见其析出的碳化物分布在两个以上方向上。

4）下贝氏体呈针状或片状，系内部沉淀碳化物的片状铁素体。片与片间相交一定角度。电镜下可看到碳化物呈细片状分布于铁素体片内，沿着与片的长轴成 55°～65°的方位排列，这是与回火马氏体的主要区别，较易浸蚀，在转变量少时可与马氏体区分。

5）上贝氏体呈羽毛状，在转变量不多时，可看到很细的平行的铁素体条自晶界向晶内生长，形成羽毛状组织。转变温度愈低，条愈细密，浸蚀后颜色也愈深，电镜下可分清大致平行的条状铁素体及沿条间分布的断续细杆状碳化物。

6）粒状贝氏体。由块状铁素体和高碳奥氏体区所组成。高碳奥氏体区一般呈不规则形状的颗粒存在于铁素体晶粒内，也可分布在铁素体晶界上，在随后的冷却过程中，高碳奥氏体区将部分转变为碳化物、珠光体或马氏体，部分仍保留为奥氏体，也称为 M-A 组织。

7）残留奥氏体，室温下残留的奥氏体主要存在于 M-A 组织中，也有以薄膜形式存在于马氏体板条间。

9 低合金超高强度贝氏体钢的金相检验

中低碳结构钢适当合金化后可显著延迟珠光体转变，突出贝氏体转变，使钢在奥氏体化后在较大的连续冷却范围内也可以得到贝氏体为主的组织，该类钢称为贝氏体钢。为延迟钢的珠光体转变（包括先共析铁素体转变），最有效办法是添加某些合金元素如B、Mo、W和Cr。其中B和Mo在延迟珠光体转变同时能促使形成贝氏体组织。常用贝氏体钢牌有10CrMnBA、10CrMnMoBA、10Cr2Mn2MoBA、18Mn2CrMoBA、55SiMnMo。

贝氏体钢金相试样制备和低碳低合金钢相同，常用的浸蚀剂也是（4+96）硝酸酒精，供应状态的贝氏体钢组织是粒状贝氏体。但最终热处理状态通常是炉冷、空冷或模冷。其组织以下贝氏体为主，但随冷却速度不同，也可能出现板条状马氏体和无碳贝氏体。

无碳贝氏体是中碳贝氏体钢55SiMnMo正火态的主要组织。铁素体和富碳奥氏体组成条片相间的贝氏体组织，在条片内和条片间均无碳化物析出，经测定此类无碳贝氏体中奥氏体相的体积分数约占30%，奥氏体的含碳量的质量分数可达1.5%。

为了显示无碳贝氏体中的奥氏体，可采用染色法。染色剂为：亚硫酸钠2 g+冰醋酸2 mL+水50 mL。先用硝酸酒精浸蚀使得组织清晰，再浸入染色剂中1～2 min。染色后的奥氏体为天蓝色；而铁素体呈棕色。无碳贝氏体具有良好的抗疲劳冲击力，回火分解温度约为400℃。

10 非调质钢的金相检验

非调质钢即微合金化的中碳钢，是在结构钢中单一或复合地加入V、Nb、Ti等微量元素，使钢在通过控制轧制或控制锻造后直接获得高强度和一定韧性，以达到调质钢的水平，从而省去零件的调质工序来代替调质钢。常用非调质钢的牌号有45VS、40MnVTi、40MnV、35MnVNb。

非调质钢的强化机理与调质钢不同。它主要依靠V、Nb、Ti等微量元素的碳化物或碳氮化物在先共析铁素体+共析铁素体中沉淀析出强化相。这些碳化物和碳氮化物还有细化晶粒的作用。在有效厚度不是特别大时，非调质钢没有明显的淬透性，甚至心部硬度还略高于表面。非调质钢的组织由铁素体、珠光体和分布在先共析铁素体和共析铁素体中的细小沉淀相组成。细小的沉淀相由于尺寸甚小，光镜无法分辨。而铁素体、珠光体的形态和分布主要由轧制或锻造的终锻温度和冷却速度决定。当终锻温度较低时，铁素体和珠光体都很细小，晶粒较细。当终锻温度较高时，晶粒粗大，铁素体量相对减少，且呈网状分布，甚至出现铁素体魏氏组织。

11 双相钢

双相钢是由低碳钢或低合金高强度钢在临界区处理或控制轧制而得到的，主要是由铁素体和马氏体组成的复相合金。这种钢具有屈服点低、初始加工硬化率高、强度延性匹配好等特点，是一种新型的冲压用钢，特别在汽车工业中得到广泛的应用。双相钢可分为冷轧连续退火双相钢、热轧双相钢和热处理双相钢三类。

1）冷轧连续退火双相钢　冷轧连续退火双相钢的牌号有CHLY-40、CHLY-45、CHLY-50、CHLY-55、CHLY-60、CHLY-80、CHLY-100。

2）热轧双相钢　指板坯经高温热轧后在临界区温度下精轧，并控制终轧温度和轧下量，然后急冷到马氏体转变点附近进行盘卷，从而得到所要求的双相组织和性能。热轧双相钢一般生产较厚规格的板材（3 mm以上），用于汽车运动构件和安全构件如车箱、大梁，保险杠等，要求有较高的疲劳强度和抗撞击性能。其热轧双相钢的牌号主要有HHLY-50、HHLY-60、HHLY-80等。

3）热处理双相钢　该类钢是将热轧板或冷轧板重新加热到临界区温度，保温后以一定速度冷却，从而得到所要求的双相组织和性能。临界区退火可以在周期炉中亦可以在连续炉中进行，但要有相应的成分和工艺加以保证。热处理双相钢大多生产较薄的板材，用作变形小的汽车冲压构件，如车身面板、行李盖板等要求有好的回弹和压痕抗力。热处理双相钢主要牌号有980X-V、GM980X、VAN-QN50、VAN-QN80、VAN-QN100。

4）双相钢的组织检验　双相钢通常在供应状态下使用，所以它的金相组织较为重要。双相钢的主要组织是铁素体和马氏体，二者硬度相差较大，所以金相试样制备需要特别仔细。双相钢常用的浸蚀剂仍是硝酸酒精，双相钢中的马氏体体积分数比较重要，为便于使用金相图像仪自动检测，使用一些专用浸蚀剂，如Lepere试剂即焦亚硫酸钾苦味酸试剂和过硫酸氨试剂等。另外，为区别双相钢中老的铁素体和新的取向附生铁素体，可以采用苦味酸碱性铬酸盐试剂。如果要测定双相钢轧制过程中的奥氏体晶粒度，可以采用敏化的苦味酸水溶液。

尽管双相钢的碳含量的质量分数大多在0.2%以下，但由于采用临界区加热，随加热温度的变化，奥氏体的实际含碳量可能有较大变化。如从0.2%～0.5%。因此双相钢中的马氏体可以是板条马氏体，也可以是片状马氏体，但由于加热温度低，所以马氏体尺寸较小，组织细节难以用光镜鉴别。如果采用临界区加热，双相钢中的铁素体即有老的铁素体也有新的铁素体，新生的铁素体中几乎不存在碳的沉淀相。因此可以用专用浸蚀剂加以区分，但新老铁素体间不存在界面、亚晶界和晶界。新铁素体通过残留铁素体的长大直接形成，称为取向附生铁素体。双相钢中残余奥氏体数量较少，光镜下不易鉴别，当数量较多时可以通过硫酸氨浸蚀剂加以区分。其存在形式有三种：一是位于M-A组织中，二是以薄膜状存在于板条马氏体中，三是以孤立的微小粒子存在于铁素体中。真正反映双相钢组织特征的是两相的体积比、硬度比、硬质相的连续度、分散度以及铁素体的再结晶程度等。双相钢的强度和马氏体的体积分数的关系在一级近似下可用混合物定律描述。而延伸率和断面收缩率除了两相体积比外还与马氏体的分布和形态密切相关。

12 结构钢的回火脆性金相检验

结构钢在回火过程中随着回火温度的升高，塑性不断增加，而冲击韧性并非呈线性上升。在低温250～400℃回火和高温450～650℃范围内回火时，韧性会出现下降现象，这就是回火脆性。前者称为低温回火脆性，后者称为高温回火脆性。低温回火脆性又称为不可逆回火脆性或第一类回火脆性。碳钢与合金钢均会出现这类回火脆性，可能与低温回火时在晶界或亚晶界上析出连续碳化物薄片有关。对于低温回火脆性，只有避免在该脆性温度回火才能防止。合金钢在450～650℃范围内回火可能产生高温回火脆性，它又称为可逆回火脆性或第二类回火脆性。在下列三种情况下可能产生：①在450～550℃范围回火后缓冷；②在高于上述温度范围回火后，再降到上述温度范围内回火；③在产生回火脆性的温度范围内长时间停留，随后即使快冷也将产生回火脆性。

高温回火脆性以铬钢、锰钢、铬镍钢最敏感，当加入少量Mo、W或稀土元素可以减轻回火脆性。高温回火脆性的



产生主要与锑、锡、磷等微量杂质元素有关，在回火过程中这些低熔点元素在奥氏体晶界上偏聚，从而降低晶界的断裂强度。对于高温回火脆性可在高于 600℃短时间加热予以消除。在脆性温度回火后采用快速冷却（水冷）就可以防止出现此类的高温回火脆性。

回火脆性的金相检验，一般属于零件的失效分析范围。零件发生突然脆性破断，用一般通常的金相方法检验时，零件在显微组织和其它方面又未发现任何明显缺陷，此时可参考该零件的成分，回火工艺及组织，如疑有产生回火脆性的可能时，可在断口附近取样进行零件的回火脆性检验。用金相方法检验时，可采用显示回火脆性试剂浸蚀后观察。

试剂成分：苦味酸 10 g + 二甲苯 100 mL + 乙醇 10 mL。

显示方法：将抛光后的试样在显示回火脆性试剂中浸蚀 10 ~ 60 min（见抛光面失去金属光泽时为止），取出冲洗再轻抛二分钟，然后将试样洗净吹干，即可在光学显微镜下观察，如显示出黑色网状晶界者即表明该试样具有回火脆性。反之，则无回火脆性。为了验证试验结果的正确性，一般应重复试验一次，再将此试样重新用 02 号金相砂纸磨光，然后再抛光，浸蚀。如果观察到的结果一致，可予肯定。若需进一步验证，可将已显示出回火脆性的试样再按原先的回火温度和时间进行回火，但回火时必须采用水冷，然后再用上述的显示回火脆性的方法进行检验，如见到试样上黑色网状消失，即表明回火脆性已改善，从而验证了原来试样确实存在回火脆性。

13 结构钢热加工缺陷分析

钢制零件在生产过程中的废品或在服役过程中产生的失效，其原因一般来自原材料缺陷、锻轧缺陷、热处理缺陷及机加工缺陷，包括磨削缺陷、装机和使用不当等方面。

13.1 锻造缺陷

钢在锻制过程中，由于钢材表面或内部存在缺陷，如发纹、砂眼、裂纹、夹杂物、皮下气泡、缩孔、白点、夹层等均可造成锻造开裂。另外，锻造工艺不良或操作不当，如过热、过烧、终锻温度太低、锻后冷却速度太快也会造成锻件开裂。

（1）原材料表面缺陷引起的开裂

当钢材表面存在缺陷，并在高温加热锻造时，缺陷的表面将被氧化。致使钢在锻造时，受到胀力作用而使缺陷进一步扩大成裂缝。即使在锻造后存在于表面上的缺陷，因氧化皮覆盖而没有被发现，但在下道工序（如淬火）中必然会暴露出来。

1）发纹引起的开裂　原材料表面有发纹，在锻造时发纹受氧化并进一步扩大，在拉应力作用下造成开裂（图 7.4-22）。

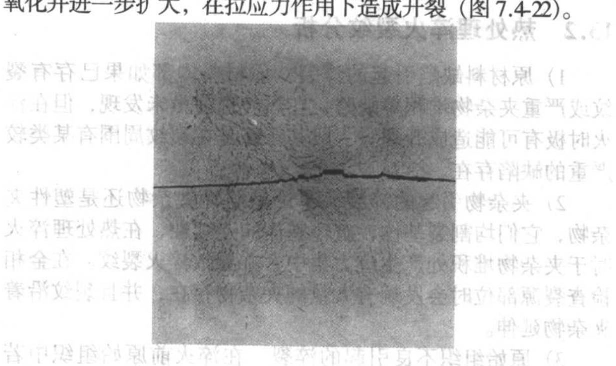


图 7.4-22　20Cr2Ni4 钢发纹引起开裂　- 1×

2）表面划伤引起的开裂　钢材在轧锻时，因受模具表面粗糙度的影响，使得材料表面产生沿一定方向分布的细裂痕，这些细裂痕在以后的加工过程中会形成粗裂纹（图 7.4-23）。

3）皮下气泡引起的开裂　如果锻后的钢件外表面存在有多条平行排列并沿轴向分布的细裂纹，经检验发现裂纹存在于锻坯外表面，在裂纹内存有氧化物夹杂和伴有脱碳现象。裂纹内壁光滑，由此可说明裂纹是由钢材表层存有皮下气泡，因锻造变形而稍受氧化脱碳造成的裂纹（图 7.4-24）。

（2）原材料内部缺陷引起的开裂

存在内部缺陷的原材料进行锻轧加工时，因锻轧工艺的不当使缺陷扩展而产生开裂。裂纹的形态将随原始缺陷的情况而异。

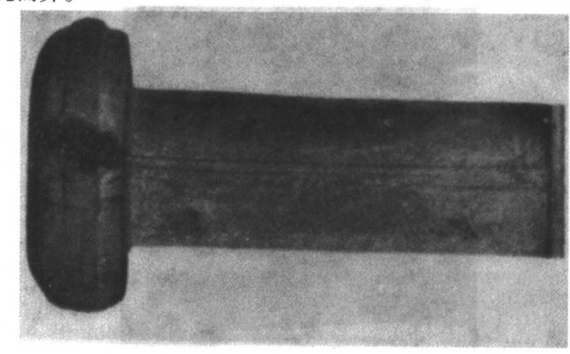


图 7.4-23　20Cr 钢表面划伤引起开裂　- 1×

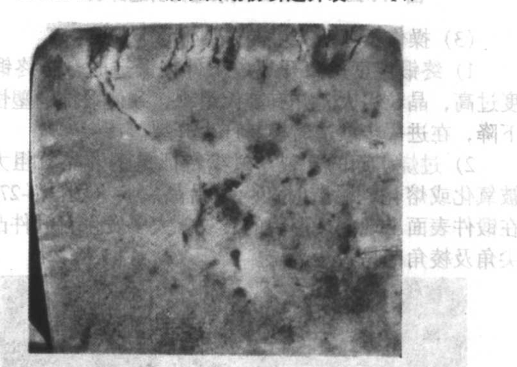


图 7.4-24　20 钢皮下气泡引起开裂　- 1×

1）中心疏松引起的开裂　在横截面上出现有大小不同的裂纹，大多分布于截面的中心部位，经做酸蚀试验，在裂纹周围疏松严重，在该处作微观检验，裂纹内充有氧化物，两侧稍有脱碳，且在裂纹周围伴有多量的非金属夹杂物。由此可知，裂纹是由于原材料中存在较严重的中心疏松，在锻造过程中产生的开裂（图 7.4-25）。



图 7.4-25　45 钢中心疏松引起开裂　- 1×

2）残余缩孔、方形液析引起的开裂　钢锭开坯锻造时

因切头过少，以致缩孔未被完全切尽，使原材料中存在了残余缩孔，该缺陷的特征是四周组织较疏松，并伴大量非金属夹杂物，残余缩孔在锻轧时，一般不易被焊合而残留于钢材中，在进行改锻时，使之缩孔进一步扩大而成为裂纹（图7.4-26）。

钢材中严重的方形液析也能产生裂纹，钢中严重的方形液析是由于钢锭凝固的成份偏析所造成，一般该处的硫和低熔点组元较多，方形液析与基体的临界温度不同，故在锻造加热时，易在熔点低的方形液析处形成熔化状态，一经受力极易沿方形液析处开裂，故裂纹呈方形分布。

3）内部缺陷引起的开裂　材料内部或次表面如存在低倍组织缺陷，极容易引起工件在使用过成中，在缺陷部位形成应力集中并导致开裂。

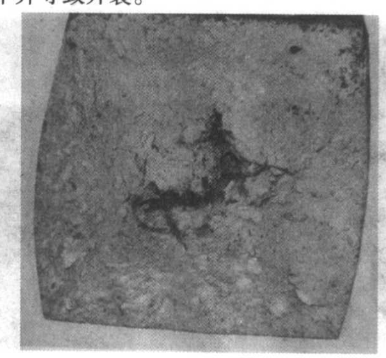


图 7.4-26　40CrMn 残余缩孔引起开裂　-1×

（3）操作不当所产生的开裂

1）终锻温度过高开裂　工件在锻造时，若终锻加热温度过高，晶粒粗大，并有魏氏组织，致使锻件的塑性和韧性下降，在进一步锻造时极易产生开裂。

2）过烧引起的开裂　过少特征是钢的晶粒粗大，晶界被氧化或熔化，锻造时产生的沿晶裂纹（图7.4-27）。一般在锻件表面出现龟裂形貌的裂纹，大多发生在锻件凸出面或尖角及棱角的易过热部位。

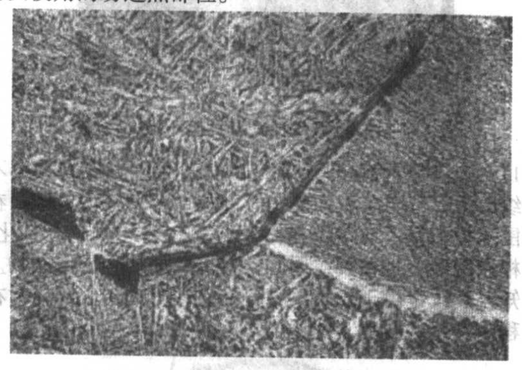


图 7.4-27　35CrMo 钢锻造过烧引起开裂　100×

3）折叠引起的开裂　由于锻造工艺不当，或操作不当，致使锻件表面形成折叠。折叠的特征是裂纹与表面成一定角度向材料内部延伸。在折叠周围有氧化脱碳现象，脱碳层不均匀，折叠处充满氧化皮夹杂，折叠的尾部较圆钝，折叠裂口处较圆但有时会弯曲（图7.4-28）。

（4）其他开裂

1）铜脆引起的开裂　锻件的裂纹呈网状沿晶分布，裂纹内有氧化铁和黄色相所填充，而在锻件无裂纹处，也有黄色相沿晶分布，个别处呈块状存在，经（4+96）硝酸酒精浸蚀，黄色相不受浸蚀。对黄色相作进一步观察和验证：在偏光效应下，各向同性，不透明；在暗场下，不透明；黄色相作磁性试验时，不吸附磁粉。因此检验结果为锻件表面的黄色相是坯料在锻造加热时，炉底上有铜液渗人锻件，致使锻件开裂（图7.4-29）。

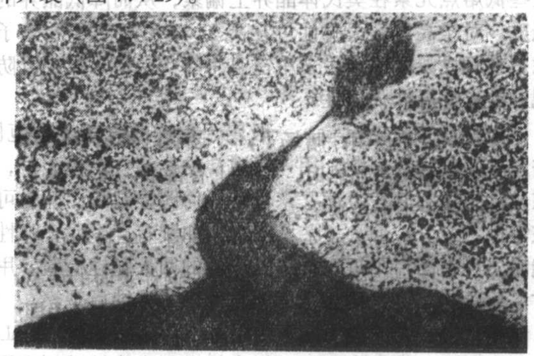


图 7.4-28　38CrMnSiA 钢锻造折叠开裂　100×

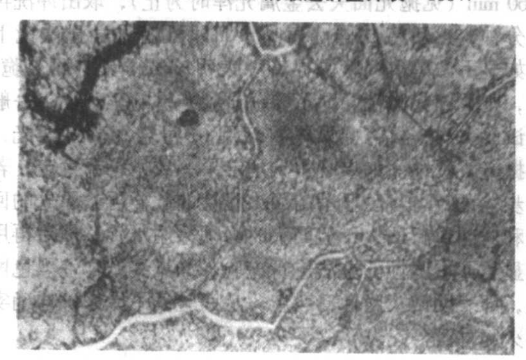


图 7.4-29　12Cr2Ni4 钢铜脆引起的开裂　500×

2）热脆起的开裂　锻件在某种加热环境中如果硫含量较高，这时硫在高温下造成钢件表面硫的富集，吸附在钢件表面的硫将沿晶界向里渗入，从而在晶界上生成低熔点的硫化物夹杂，当工件出炉锻造时，一经受力即会发生沿晶界开裂（图7.4-30）。

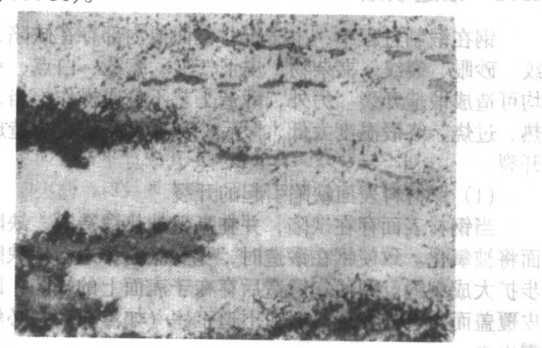


图 7.4-30　18CrMnTi 硫化物引起的热脆　200×

13.2　热处理淬火裂纹分析

1）原材料缺陷引起的淬裂　原材料内部如果已存有裂纹或严重夹杂物堆积等缺陷，在热处理前虽未发现，但在淬火时极有可能造成开裂。一般其特征是在裂纹周围有某类较严重的缺陷存在。

2）夹杂物引起的淬裂　不论是脆性夹杂物还是塑性夹杂物，它们均割裂基体，破坏基体的连续性，在热处理淬火时于夹杂物堆积处产生应力集中，并导致淬火裂纹。在金相检查裂源部位时会发现有大量的夹杂物存在，并且裂纹沿着夹杂物延伸。

3）原始组织不良引起的淬裂　在淬火前原始组织中若存在严重的带状组织、偏析、魏氏组织或表面严重脱碳等缺陷，均会引起淬火时的应力分布不均匀及残余应力的增大所



造成的淬火裂纹。

4）锻造流线不良引起的淬火裂纹 工件经压力加工后，若压力加工所形成的金属流线未按工件外形分布或流线中断。这类缺陷在淬火时引起淬火应力分布不对称，并在流线中断部位造成应力集中而形成淬火裂纹（图 7.4-31）。

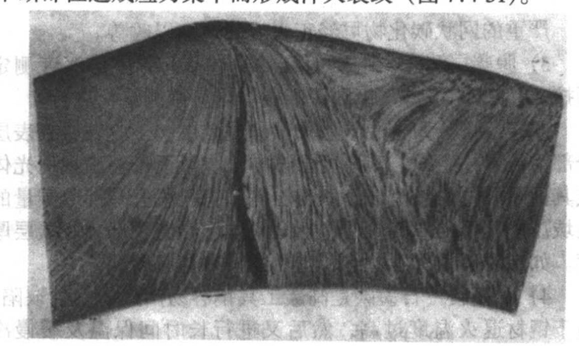


图 7.4-31 40Cr 钢锻造流线不良引起的淬火裂纹 10×

5）淬火温度不当引起的开裂 工件在淬火加热时若温度偏高，导至奥氏体晶粒粗大，使得奥氏体晶界强度减弱，在淬火时增大了内应力，故很容易引起淬火裂纹（图 7.4-32）。

6）淬火冷却不当引起开裂 工件在淬火时，要考虑到材料的成分、工件的形状及各部位传热的效果，选用合适的冷却剂，如果冷却剂的冷却速度过快，致使工件的内应力增大会导致淬火开裂。

7）机加工缺陷造成的淬火裂纹 由于机加工不良，在工件表面留下尖锐并且较深的机加工刀痕，在淬火加热或冷却时会造成应力集中而开裂。或工件在磨削加工时，进磨量过大，致使磨削的被接触面应力集中而导致开裂（图 7.4-33）。

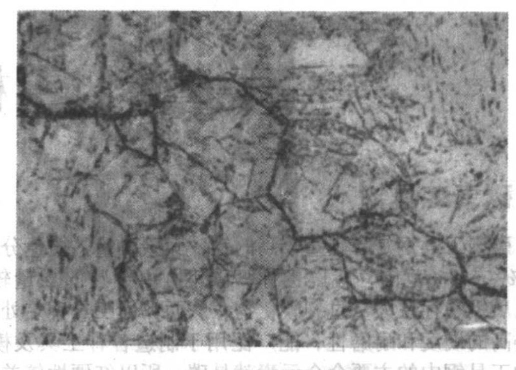


图 7.4-32 45 钢淬火温度不当引起的开裂 500×

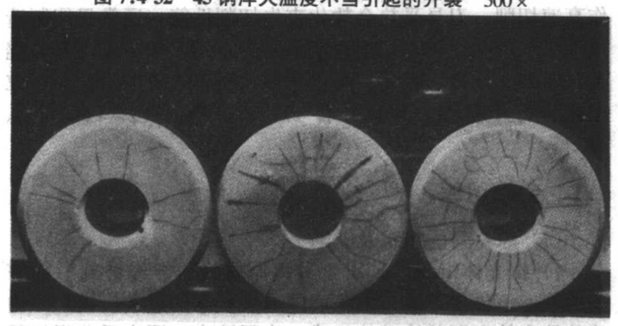


图 7.4-33 40Cr 钢磨削不当引起的开裂 ~1×

8）零件外形造成的淬火开裂 零件外形不合理，或截面过渡区相差较大，在淬火时其过渡区的应力有突变现象，因此也极容易引起淬火开裂。

9）不及时回火造成的开裂 工件经淬火后，由于受温差应力和组织相变应力的共同作用，材料的内应力极大，如不及时进行回火，当内应力超过材料强度极限时，便会造成内应力开裂。

编写：龚应时（上海材料研究所）

第5章　工模具钢的金相检验

1　碳素工具钢

碳素工具钢是含碳量较高的钢，其碳含量的质量分数在0.7%～1.3%范围，所以也称高碳钢。由于碳的含量较高，淬火后钢中存在大量过剩碳化物，从而保证工具钢热处理后获得高的硬度和耐磨性，能广泛用于制造各种工具及模具。这种工具钢中的主要合金元素就是碳，所以红硬性较差，如作高速切削，刀具受热会软化丧失切削性能，通常只能制造尺寸小、形状简单、切削速度不高的工具，如手工锯条、锉刀、铰刀、丝锥、板牙、凿子及形状简单的冷加工冲头、拉丝模、切片模等。其牌号有T7、T8、T9、T10、T11、T12、T13等。

1.1　金相组织

(1) 原材料的组织及缺陷

1) 珠光体组织　碳素工具钢原材料一般经锻轧后并在退火状态下供应。锻造加工后的退火状态的过共析钢组织由片状珠光体和网状渗碳体组成。为了淬火、回火后获得细马氏体和颗粒状渗碳体，必须进行预处理，消除网状渗碳体及使片状渗碳体趋于球化，即进行球化退火。

当钢被加热至温度稍高于A_{c1}并缓慢冷却时，奥氏体发生分解而形成球状组织。所形成组织的弥散程度随钢的加热温度、保温时间和冷却速度的不同而异。加热温度偏低，保温时间较短，将得到细球状珠光体；加热温度偏高，保温时间较长，则获得较粗大的球状珠光体。具有球状珠光体的钢材硬度适中，便于机械加工，经加工后工件表面粗糙度低，热处理变形小。球化退火后的组织为球状或球状与片状混合的珠光体，它成为碳素工具钢珠光体评级的依据，珠光体评级分为1～6级。硬度应为187～217HB，便于切削加工，并为淬火作好组织准备。

在放大500倍的显微镜下观察，若珠光体片的两边轮廓不能分辨，而且伴有点状及小球状珠光体，这种细小密集的组织，称为细片状珠光体。此种组织的形成是由于退火加热温度较低，渗碳体溶解不够，有的区域仍保留薄片存在，有的渗碳体片层虽已断开，但溶解不够，形成了过多的点状碳化物。另一方面是由于等温时间不足，使珠光体的结晶核心未充分长大。

粗片状珠光体为在500倍的显微镜下观察时，其层片的轮廓清晰可辨，并伴有粗球状珠光体。此种组织由于退火加热温度过高和等温时间较长，此时渗碳体充分溶解，形成均匀的奥氏体，减少了形成珠光体晶核的数量，这些稀疏的晶核及部分未溶的渗碳体在较长的等温时间下，得到充分的聚集长大，从而形成粗片状珠光体及粗球状珠光体。这是退火的过热组织。

具有片状珠光体的钢材，可进行球化退火加以改善。

2) 网状碳化物　高碳工具钢在热加工后的冷却过程中，过剩碳化物沿晶界析出而构成网络状，称为网状碳化物，它是碳素工具钢检验项目之一，其评级图为1～4级。根据网的连续性、粗细和明显程度作为评级依据。网络越完整，评定级别越高。

随着钢的成分、热加工终了温度和冷却速度的不同，形成网络粗细及连续程度也不同。碳素工具钢比合金工具钢的网络大，线条也粗。

严重的网状碳化物可经正火或锻造加以改善。

3) 脱碳层测定　碳素工具钢原材料的脱碳层深度测定可按GB/T224—1987《钢的脱碳层厚度显微测定》进行。

脱碳层可分为全脱碳层及部分脱碳层。全脱碳层是表层全部为铁素体组织，其厚度由试样边缘量至最初出现珠光体或其他组织处为止。部分脱碳层是其中只脱去一部分碳量的区域。脱碳层的总厚度，包括全脱碳层厚度及部分脱碳层厚度。如果脱碳情况不严重，则可能没有全脱碳部分。

4) 石墨碳　石墨碳是高碳工具钢容易产生的一种缺陷。由于钢材退火温度过高，然后又进行长时间保温及缓慢冷却，或者是多次重复退火，都可能使钢中的碳以石墨形式析出。

从金相组织上能观察到石墨的形状及分布情况，其形态多为呈灰黑色的点状或片状。试样在磨制抛光时，石墨碳容易脱落。石墨周围由于贫碳，铁素体数量较多，珠光体相应减少，故可与制样过程中造成的凹坑加以区别。具有较严重石墨碳的钢材，在断口上可见到黑色石墨颗粒。

(2) 淬火状态的组织

为使淬火后得到马氏体组织，工件必须以较大的冷速进行冷却，使奥氏体不发生高、中温转变。在实际生产中，钢的热处理工艺常采用连续冷却，所以奥氏体转变是在一定温度范围内进行的，因此所得到的产物不是单一的组织，其断面组织由表至里是：马氏体→马氏体＋极细珠光体→极细珠光体→细珠光体→珠光体。

1) 马氏体　低、中碳钢是板条状马氏体，高碳钢马氏体是呈针状或竹叶状的片状马氏体，它的针相互交接成一定角度（一般约为60°)。在一个奥氏体晶粒内，第一片形成的马氏体较粗大，往往横贯整个晶粒，使以后形成的马氏体受限制，因此片状马氏体大小不一，互成角度排列。

采用不同冷却剂淬火的刀具在显微镜下所观察到的马氏体针叶轮廓各有不同。以硝盐冷却的针状最为清晰；采用水及碱液冷却的，针叶轮廓不易显出，分辨比较困难。

检查马氏体级别应在淬火后回火前进行，因为回火后马氏体针叶不清晰。用硝酸酒精（4＋96）溶液浸蚀，放大500倍，选择视场中一般长度的针叶作为测量依据。淬火后应得到细针状马氏体，不大于3级。如果马氏体粗大，表明刀具淬火加热温度过高而造成过热，使钢的力学性能降低，导致刀具使用过程中发生崩刃。

2) 极细珠光体　高碳钢由于淬透性差，淬火临界速度较大，冷却时极易产生极细珠光体（淬火托氏体），使截面较大的刀具不能淬透，出现未淬硬区域。表层淬硬层的组织为马氏体，次层为马氏体及极细珠光体的混合层，极细珠光体常呈团絮状沿晶界分布，然后向心部扩展。

为了保证刃具及量具有高的硬度和耐磨性，一般在刃部和工作面不允许有极细珠光体存在。但由于它有较好的韧性和强度，因此对于要求韧性较高的非切削刀具，可允许存在一定数量的极细珠光体。

3) 回火组织　碳素工具钢淬火后组织是马氏体、残余奥氏体、颗粒状的残余二次碳化物，其组织处于亚稳定状态。马氏体中过饱和的碳要析出，残余奥氏体要分解，回火会使组织稳定。



对于切削刀具、量具和冷作模具，为了获得高的硬度和耐磨性，应采用低温回火，回火温度为160～180℃。此时，淬火马氏体转变为回火马氏体，淬火应力被消除，强度和韧性有所改善。

回火后的组织为回火马氏体及颗粒状碳化物。

(3) 不正常的淬火组织

由于淬火温度选择不当或保温时间不合理，就会出现淬火欠热、过热或过烧组织。

1) 欠热组织　淬火温度偏低或保温时间不足，均会出现淬火不足的缺陷，从显微组织形态来看，会出现未转变的细珠光体或极细珠光体（托氏体）。上述组织经常与马氏体、渗碳体混合存在。出现这种组织，就会造成硬度偏低，直接影响刀具的耐磨性，大大降低刀具的寿命，具体表现为刀刃变钝，切削性能降低。如发生这种情况，可以进行重新淬火，适当提高淬火温度，以重新获得正常淬火组织。

2) 过热和过烧组织　当淬火温度过高时便产生过热组织。其显微组织表现为马氏体针叶粗大、残留奥氏体增多、渗碳体颗粒减少。过热严重时则为过烧，除马氏体非常粗大外，还会有晶界烧熔现象，产生奥氏体的高温产物。

1.2　金相检验

(1) 原材料金相检验

碳素工具钢原材料金相检验应按国家标准GB/T 1298—1986《碳素工具钢技术条件》进行。

1) 珠光体级别　珠光体组织按标准中所附第一级别图进行评定，共分六级。各级组织的特征如下：

1级：细片状珠光体约占40%，余为点状及小球状珠光体。此系欠热组织。

2级：细片状珠光体约占15%，余为小球状珠光体。

3级：球状珠光体占100%。

4级：粗片状珠光体约占20%，余为球状珠光体。

5级：粗片状珠光体约占40%，余为球状珠光体。

6级：粗片状珠光体约占95%，余为球状珠光体，此系过热组织。

珠光体合格级别，按上述标准规定，钢材尺寸不大于60 mm的退火钢材，检验珠光体组织的合格级别应符合表7.5-1规定。

表7.5-1　珠光体合格级别

牌号	合格级别
T7、T8、T8Mn、T9	1～5
T10、T11、T12、T13	2～4

注：1. 截面尺寸大于60 mm的退火钢材，根据需方要求可检验珠光体组织，合格级别由供需双方协议规定

2. 热压力加工用钢不检验珠光体组织。

珠光体的检验方法：取退火状态的横截面试样，经磨制后用40 $g \cdot L^{-1}$苦味酸酒精溶液或硝酸酒精（4+96）溶液进行浸蚀，在500倍的显微镜下进行观察。

2) 网状碳化物　网状碳化物评定按GB/T 1298—1986所附第二级别图进行。该级别图共分4级。各级的组织特征说明如下：

1级：条块状碳化物呈线段状。

2级：条块状碳化物呈网角状。

3级：条块状碳化物呈破碎网状。

4级：条块状碳化物呈封闭网状。

不同截面钢材的网状碳化物允许的级别不同，其合格级别见表7.5-2规定。

表7.5-2　网状碳化物合格级别

钢材截面尺寸/mm	合格级别≤
≤60	2
>60～100	3
>100	双方协议

注：T7、T8和热压力加工用钢材，不检验网状碳化物。

网状碳化物的试验方法：取纵截面（或横截面）试样经正常（淬火-回火后进行磨制，用硝酸酒精（4+96）溶液浸蚀，放大500倍。以最严重视场作为评定部位。构成网状的碳化物必须是条块状，而均匀的颗粒状碳化物不能任意连成网状。

3) 脱碳层测定　脱碳层允许的深度依钢材尺寸大小而不同，直径大的允许有较深的脱碳层，各种材料的允许脱碳层按下列规定：

① 热轧和锻制钢材一边总脱碳层深度≤（0.25+10.5% D）mm。扁钢和截面尺寸大于100 mm的钢材，总脱碳层深度由供需双方协议规定。扁钢的脱碳层深度应在宽面上检查。

② 冷拉钢材截面的直径 $D<16$ mm时，一边总脱碳层深度不大于1.5% D；$D>16$ mm时则不大于1.3% D。

供高频淬火用的冷拉钢材，一边总脱碳层深度不大于1% D。

(2) 淬火状态金相检验

根据国家专业标准ZBJ 36003—1987《工具热处理金相检验标准》规定，碳素工具钢刀具热处理后应检查马氏体及托氏体。

马氏体级别按马氏体针叶长度决定，针叶越长，级别越高。各级马氏体与针叶长度的关系见表7.5-3。

表7.5-3　马氏体级别与针叶长度的关系
（ZBJ 36003—1987）

马氏体级别	马氏体针叶长度/mm（500×）
1	≤1.5
2	>1.5～2.5
3	>2.5～4
4	>4～6
5	>6～8
6	>8～12

淬火马氏体的浸蚀剂可用硝酸酒精（4+96）溶液，放大500倍。取多数的针叶长度为测量对象，对于特长或特短的部分针叶不予计算。

各种刀具马氏体合格级别见表7.5-4。对于表中未规定的刀具，一般可以以≤3级为合格。

表7.5-4　马氏体合格级别

产品名称	马氏体合格级别	备注
卡尺、量爪、深度尺	≤3.5	测量面不允许有托氏体
丝锥	≤3	切削刃部位不允许有托氏体
锉刀	≤3	
手用锯条	≤2.5	
高频淬火工件	≤4.5	

2　合金工具钢

为了弥补碳素工具钢性能上的不足，在其化学成分的基

础上，加入 Cr、W、Mo、V、Si、Mn 等合金元素，成为合金工具钢，合金元素在钢中的作用如下：

1）强化铁素体，其中以 Si、Mn 等强化效果最为显著，而 Cr、W、V 等次之；

2）形成合金碳化物，按其与碳结合能力的强弱，依顺序为 Ti、Nb、Zr、V、W、Mo、Cr、Mn 等；

3）增大过冷奥氏体的稳定性，提高钢的淬透性和淬硬性；

4）滞缓钢中组织变化，细化组织，合金工具钢淬火后马氏体比较密集，多呈丛集状，较细小马氏体呈隐针状，经浸蚀后不易显示，回火状态下碳化物数量比碳素工具钢增多，碳化物颗粒较为细小。

2.1 量、刃具钢

（1）分类

量刃具钢依其所含合金元素种类可分为：铬钢、硅-铬钢、铬-钨钢、铬-钨-锰钢等。

（2）金相组织

1）退火组织　正常的退火组织为细球状珠光体。由于钢中加入合金元素，细化了钢的组织，使碳化物颗粒细小，弥散度增大，因此合金工具钢的球状珠光体或片状珠光体均比碳素工具钢细小，一般可从珠光体的粗细来区分这二类钢。具有片状珠光体的钢材，硬度高，切削性能差，加工后表面粗糙，热处理易过热，变形量大，所以要求钢的组织为球状珠光体。合金工具钢碳化物颗粒及形成碳化物网状的线段均比碳素工具钢细小。

2）淬火组织　合金工具钢热处理后的组织应是细针状马氏体和均匀分布的细小碳化物，马氏体多呈丛集状，不如碳素工具钢马氏体那样清晰。如果出现粗针状马氏体，说明刃具加热温度过高，出现过热现象，从而降低钢的力学性能。如果组织中存在未淬硬的组织或碳化物溶解不良，则工件的硬度受到影响。

3）回火组织　对于刃具和量具，为了获得高的硬度和耐磨性，应采用低温回火，回火温度为 160～180℃。回火后的组织应为回火马氏体及细小颗粒状碳化物。看不见针状形态为回火充分。如果要观察回火马氏体的形态，应采用硝酸酒精（1+99）溶液与 40 $g \cdot L^{-1}$ 苦味酸酒精溶液，以 1+1 比例混合进行浸蚀。

（3）金相检验标准

退火状态　退火状态检验按国家标准 GB/T1299—2000《合金工具钢技术条件》进行。

珠光体组织按第一级别图评定，共 6 级，每级的组织特征如下：

1 级：细片状珠光体约占 50%，余为点状及小球状珠光体。此为欠热组织。

2 级：细片状珠光体约占 20%，余为点状及小球状珠光体。

3 级：点状及球状珠光体。

4 级：球状珠光体。

5 级：粗片状珠光体约占 15%，余为球状珠光体。

6 级：粗片状珠光体约占 50%，余为球状珠光体。

按标准规定；退火状态交货的 9 SiCr、Cr2、Cr06、CrWMn、9CrWMn、W 和 9Cr2 钢应检验珠光体组织，其合格级别分两组：Ⅰ组为 1～5 级；Ⅱ组为不大于 5 级。凡按Ⅰ组供应者需经供需双方协议并于合同中注明。

经供需双方协议，用于制造螺纹刃具用的 9SiCr 退火钢材，其珠光体合格级别为 2～4 级。

供热压力加工用钢不检验珠光体组织。

珠光体组织可用硝酸酒精（4+96）溶液或 40 $g \cdot L^{-1}$ 苦味酸溶液进行浸蚀，放大 500 倍进行观察。

网状碳化物　按 GB/T 1299—2000 所附第二级别图评定，该系列图共分 4 级，各级的组织特征说明如下：

1 级：细条状碳化物呈线段状。

2 级：细条状碳化物呈网角状。

3 级：细条状碳化物呈破碎网状。

4 级：细条状碳化物呈封闭网状。

按标准规定：退火状态交货的 CrWMn、Cr2、Cr06、9SiCr 等钢应检验网状碳化物。截面尺寸小于及等于 60 mm 钢材，其合格级别不大于 3 级。根据双方协议，用于制造螺纹刃具的 9SiCr 钢，其合格级别不大于 2 级。

热压力加工用钢不检验网状碳化物。

检查网状碳化物的试样可在钢材的纵横面任意取样，试样应按该钢正常温度进行淬火—回火，磨制后试样用硝酸酒精（4+96）溶液浸蚀，放大 500 倍，取最严重部位进行评定。

热轧和锻制后退火钢材一边总脱碳层（纯铁素体层和过渡层）应符合下列规定。一般按Ⅱ级供应，经双方协议可按Ⅰ组供应。

钢材截面尺寸：5～150 mm，Ⅰ组 0.25+1% D，Ⅱ组 0.20+2% D（D 为钢材截面尺寸）。

冷拉钢材一边总脱碳层不应大于公称尺寸的 1.5%；含硅合金钢不应大于其公称尺寸 2.0%。银亮钢表面不允许有脱碳层。

脱碳层试样应在钢的横截面上切取，用硝酸酒精（4+96）溶液浸蚀，放大 100 倍或 500 倍，选取脱碳最深处进行测定。

量刃具钢淬火处理后的金相检验按 ZBJ 36003—1987《工具热处理金相检验标准》进行。各种量刃具的马氏体不大于 3.5 级为合格。马氏体级别与针叶长度的关系与碳素工具钢相同。

2.2 模具钢

模具钢可分为冷作模具钢、热作模具钢和塑料模具钢三大类。

2.2.1 冷作模具钢

冷作模具钢要求有高硬度、强度、耐磨性和韧性，因此要求其组织具备下列特点：①要求热处理后有一定量的剩余碳化物，分布均匀，形态圆整，粒度细小；②淬火马氏体要均匀、细致。因此要求奥氏体晶粒均匀、细小，碳化物要均匀、细小、圆整，以细化马氏体，抑制马氏体中微裂纹的形成，增加板条马氏体的量，以提高淬火组织的强韧性；③共晶碳化物分布要均匀，形态要圆整，粒度要细小。

冷作模具钢大体有四类：碳素工具钢，低合金工具钢、莱氏体钢和基体钢。

基体钢是为了改善高速钢的韧性而研制出来的新钢种系列，它以各种高速钢淬火基体的成分为基础，酌量添加碳和其他合金元素加以改性，使新钢种仍保留 $\omega=5\%$（质量分数）左右的碳化物，并获得强韧兼备的性能，且多能冷热兼用，而又各有新偏重。

（1）金相组织检验

模具钢浸蚀剂参见表 7.2-3，常用浸蚀剂见表 7.5-5。这些试剂是莱氏体钢和高合金钢专用浸蚀剂，可用以显示淬火、回火组织和晶粒度。金相检测内容、有关标准和技术要求见表 7.5-6。



表 7.5-5　显示工具钢显微组织的常用浸蚀剂

序号	浸蚀剂名称及成分	使用方法	使用范围
1	氯化铁盐酸水溶液 氯化铁　5 g 盐酸　50 mL 水　100 mL	浸蚀法，9Cr18 组织时为深黄色	显示奥氏体不锈钢的显微组织，显示 9Cr18 钢退火组织及碳化物不均匀度
2	三酸甲醇溶液 饱和苦味酸　20 mL 硝酸　10 mL 盐酸　30 mL 甲醇　40 mL	浸蚀法	高合金钢淬火、回火时显示晶界及马氏体
3	硝酸盐酸水溶液 硝酸　10 mL 盐酸　100 mL 水　100 mL	浸蚀法	显示沉淀硬化不锈钢及铁素体双相不锈钢的马氏体组织

表 7.5-6　冷作模具钢金相检测项目、标准及技术要求

钢种		金相检测内容	检验标准	技术要求
碳素工具钢		1）珠光体球化质量检验 2）模坯二次碳化物网检验 3）淬火组织检验	GB/T1298—1986《碳素工具钢技术条件》第一级别图，第二级别图 ZBJ 36003—1987《工具钢热处理检验》第十级别图	1）球化率按技术条件 2）碳化物网≤2 级 3）马氏体针≤2 级。中型模具可放宽到 4 级
低合金工具钢	GCr15	1）非金属夹杂物检验 2）珠光体球化质量检验 3）碳化物带状偏析 4）碳化物液析 5）模坯二次碳化物检验 6）淬火组织检验	GB/T 13298—1991《铬轴承钢技术条件》 YB（T）1—1980《高碳铬轴承钢推荐标准》 JB 1255—1991《滚铬钢轴承热处理质量标准》 YB 9—1968《铬轴承钢棒技术条件》	1）按技术条件验收 2）按技术条件验收 3）按技术条件验收 4）按技术条件验收 5）碳化物网≤2 级 6）除 4，5 级过热外，其余都合格
低合金工具钢	CrW Mn 9SiCr 9Mn2V 6CrW2Si GD	1）非金属夹杂物检验 2）碳化物带状偏析 3）碳化物液析检验 4）珠光体球化质量检验 5）模坯二次碳化物网检验 6）淬火组织检验	GB/T 1299—2000《合金工具钢技术条件》 ZBJ 36003—1987《工具钢热处检验》	1）按技术条件验收 2）按技术条件验收 3）按技术条件验收 4）按技术条件验收 5）模坯碳化物网≤2 级 6）马氏体针≤2 级，特殊情况可放宽到 4 级
莱氏体	高铬钢 半高铬钢	1）共晶碳化物不均匀度检验 2）珠光体球化质量检验 3）二次碳化物网检验 4）淬火组织及晶粒度检验	GB/T 1299—1985《合金工具钢技术条件》 ZBJ 36003—1987《工具钢热处理金相检验》	1）按相应的技术条件验收 2）按相应的技术条件验收 3）模坯碳化物网≤2 级 一次硬化：马氏体针≤2 级，晶粒度 10～12 级，二次硬化：马氏体针≤3 级，晶粒度 8～9 级
高速钢		1）共晶碳化物不均匀度检验 2）淬火组织及晶粒度测定 3）过热程度检验 4）回火程度检验	GB/T 9943—1988《高速工具钢技术条件》 ZBJ 36003—1987《工具钢热处理金相检验》	1）按相应的技术条件验收 2）热作模具，马氏体针≤3 级，晶粒度 9～11 级，冷作模具：马氏体针≤1 级，晶粒度 10～12 级 3）过热程度：热作模具≤2 级 4）回火程度：1～2 级合格
基体钢		1）非金属夹杂物测定 2）共晶碳化物不均匀分布检验 3）二次碳比物网检验 4）淬火组织及晶粒度检验	GB/T 10561—2005《钢中非金属夹杂物显微测定法》 GB/T 1299—1985《台金工具钢技术条件》 ZBJ 36003—1987《工具钢热处理金相检验》	1）电渣钢 42 级；电炉钢按双方协议 2）按相宜的技术条件检验 3）模坯碳比物网≤2 级 4）马氏体针≤2 级．热作模具可放宽到 4 级；晶粒度 9～11 级

(2) 组织的鉴别

1) 脱碳层的测定　模坯脱碳深度不允许超过加工余量。模具热处理后不允许有明显脱碳层。脱碳层深度测定按GB/T 224—1987钢的脱碳层厚度显微测定进行。

① 退火组织测脱碳层　碳素工钢和一些低合金工模具钢一有轻微脱碳，球化组织中就出现片状珠光体，整个脱碳层的组成结构自中心向边缘的分布如下：

中心正常球状组织→球状和片状珠光体（部分脱碳）→片状珠光体（部分脱碳）→片状珠光体和网状铁素体（部分脱碳）→铁素体（全脱碳）。脱碳不严重时不出现铁素体层。

在高合金钢和另一些低合金工模具钢中，脱碳只反映在碳化物球的逐步减少，并无形态改变。

脱碳层的总深度等于部分脱碳层与全脱碳层的总和。

② 淬火、回火组织脱碳层 低合金工模具钢和碳素工具钢淬火、回火脱碳层有些共同特征，基体钢也可借鉴。

当表面脱碳到 $\omega_C = 0.6\% \sim 0.8\%$ 时，表面脱碳层中仍有残留碳化物小球。当脱碳到 $\omega_C = 0.4\% \sim 0.6\%$ 时，淬火组织变成交叉分布的针状马氏体，制样观察时，表面为马氏体针比中心长得多；低合金工模具钢脱碳层色泽比中心黑白区组织的色调要浅得多，低温回火后中心与表面黑白反差有所下降，但脱碳层色泽仍比中心浅。在鉴定脱碳层时必须把表面组织显现出来，使之在500倍放大下能清楚看到表面交叉分布的长针。

当表面脱碳到 $\omega_C = 0.4\%$ 时，脱碳层中出现低碳板条马氏体，成排分布，板条也较长。制样观察时，表面色泽比中心深，回火后表面色泽仍然较深。此时应注意排除试样和嵌镶物质间隙内储留的浸蚀液回溢到试样表面造成二次浸蚀所出现的假象。浸蚀后的嵌镶试样可以放在无水乙醇中浸泡若干时间后用强热风吹干，在显微镜放大500倍下必须观察到成排的低碳板条马氏体才能下结论。

严重脱碳时，表面淬火组织中出现铁素体网，甚至出现纯铁素体脱碳层。此时试样必须浸蚀到显现出铁素体晶界为准，不能把表面白层视为纯脱碳层，否则会造成误判。

2) 碳化物带状偏析　碳化物带状偏析和液析常常是模具致废的主要原因。低合金工模钢中碳化物带状偏析及液析最为常见，基体钢中也有严重的碳化物带状偏析（碳化物呈点状）和共晶碳化物，碳素工具钢中有时也有碳化物偏析带（碳化物呈粒状），都可采用YB9—1968《铬轴承钢技术条件》评定。检查时纵向取样，淬火回火的试样抛光后深浸蚀，在100倍和500倍放大下根据碳化物集聚程度、大小和形状评定其级别。

碳化物带状偏析严重时，带与带间的低碳低合金区在退火后出现片状珠光体带，常规淬火后，该区可能出现粗针马氏体、托氏体或贝氏体。这种不良组织的出现不应判断为淬火过热、加热不足或冷却不良，而是由于原材料碳化物偏析带的级别太高所致。低合金工模具钢中，淬回火以后，碳化物偏析带呈黑色，其中有密集的白色碳化物小球（100倍放大下有时看不清楚）。基体钢中碳化物偏析带呈白色，其中有密集的黑色点状碳化物（100倍放大时看不清楚）。色泽不同的原因如下：低合金工模具钢中，碳化物球较粗，淬火加热时不易慢溶解，因此基体溶碳及合金量不足，淬火后形成以低碳板条马氏体为主的组织，并被自回火，所以制样浸蚀后观察到带状黑色背影上有白球。高合金钢中碳化物多呈点状，淬火加热时，碳化物带内基体溶碳及合金量较高，淬火后形成以隐针孪晶马氏体为主的组织，即使经高温回火，该区仍显得回火不足，故呈白色，剩余碳化物呈黑色点状。碳化物偏析带间的低碳低合金区，高温回火后可能已转变为回火马氏体、回火托氏体、甚至是回火索氏体。所以偏析带在黑色背影的衬托下呈白色条带状，其中有密集的小黑点，带状偏析所导致的淬火组织和回火组织的不均匀常使模具淬火开裂或早期失效。

3) 二次碳化物网　二次碳化物网是使模具早期脆裂的另一主要原因。碳化物网形成原因有三种。停锻温度较高，冷却又较慢时会形成碳化物网，在球化退火前如不正火消除，就可能遗留下来。这种碳化物网的特征是：它所包围的晶粒较粗大，相当于停锻温度时的奥氏体晶粒。过热球化也可以形成碳化物网，它的特征是：退火组织中有网状二次碳化物及粗粒和粗片珠光体，淬火后有过热粗针马氏体与碳化物网相伴而生（高合金钢例外）。高温加热气淬或高温分级淬火也可能形成碳化物网，它的特征是：呈纤细而封闭的网络，一定要用碱性高锰酸钾或碱性赤血盐溶液热染后才能全部显现，否则会漏判。

4) 共晶碳化物　莱氏体钢中有较多的共晶碳化物，基体钢中也有3%～10%（体积分数）的共晶碳化物。共晶碳化物带状和网状堆集也是模具早期失效的主要原因。

检测取样：在钢材上横向切取10～12 mm厚度的试片，在1/4直径或对角线处取样，淬火回火后纵向检查。浸蚀试剂一般采用硝酸酒精，浸蚀时间对判断结果有影响，时间太长会造成低判。因此对高速钢建议下面规程浸蚀，高铬钢、基体钢可以参照执行：

15～25℃硝酸酒精（4+96），浸蚀时间<2 min

25～30℃硝酸酒精（4+96），浸蚀时间<1.5 min

30～35℃硝酸酒精（2+98），浸蚀时间<2 min

5) 高合金钢淬火、回火组织浸蚀剂的选用　高速钢难以显示淬火组织，高铬钢甚至连淬火晶粒度也难以显示。利用表7.5-5所提供的试剂，不但可以显示高合金钢淬火、回火的马氏体组织形态，而且可以显示淬火、回火后的晶粒度。冷作模具钢的淬火马氏体针长最好能≤2级，特殊用途的模具可以适当放宽到≤4级。

6) 回火程度检验　高速钢可对照JB 36003—1987标准执行。制样时必须注意：

① 试样抛磨时不能用力太大，否则试样表面不易浸蚀，会误判为回火不足。

② 所用硝酸酒精（4+96）须用95%有水酒精配制，否则不易浸蚀，也会造成误判。试样浸蚀时间与温度的关系在高速钢有关标准中已有介绍。

其他低合金工模具钢、碳素工具钢、高铬钢也常因回火不足而导致脆性开裂，电加工开裂和磨加工开裂，但无标准可依，一般认为硝酸酒精（4+96）浸蚀后，试样浸蚀面上观察到灰黄色不均匀色斑者，可判为回火不足。但浸蚀温度高低、时间长短对结果都有影响。因此建议采取下面方法检测：将试样一分为二，取其中一块再补充回火一次，然后将两块试样在同等条件下制样浸蚀，对比观察，会得出正确结论。

2.2.2 热作模具钢

热作模具长时间在反复急冷急热的工况下服役，模具温升在300～700℃之间，要求模具能稳定地保持热强性，热疲劳性和韧性。一般选用 $\omega_C = 0.3\% \sim 0.6\%$ 含碳量的合金钢制造，既能保持一定的强度，同时导热性能也较高，增加合金元素的目的是为了强化基体，提高淬透性和热强性。

(1) 热模具钢分类、金相组织和检验标准

热作模具钢大致可分高韧性热锻模钢、强韧兼备的热作模具钢和高热强钢等三种。

5CrMnMo和5CrNiMo钢退火组织为片状珠光体和铁素体，常有严重元素偏析，是热模具钢中最常见的严重质量问题。

其他所有热作模具钢都属于共析或过共析钢。退火组织为点状及细粒状珠光体和共晶碳化物，这类共晶碳化物与低



合金工模具钢中的液析相似，是一种亚稳定的共晶碳化物。共晶碳化物的分布及形态要求均匀、细小、圆整。大块和呈链状或带状分布的共晶碳化物常常使模具早期失效。

碳化物偏析带和二次碳化物网也是热作模具钢中经常出现的组织缺陷。此外，热作模具钢经常采用钒、钛、铌、铝等元素进行合金化，如果冶炼不佳，也会在成品钢材中出现大块呈链状分布的碳氮化合物和氧化铝夹杂，必须加强检验。

(2) 金相组织检验

检验时所用的浸蚀剂，退火组织用 40 g·L^{-1}苦味酸酒精比较合宜。硝酸酒精（4+96）浸蚀后易出现不均匀腐蚀。淬火组织一般用硝酸酒精（4+96），或热硝酸酒精浸蚀，不易浸蚀的高合金钢可采用表 7.5-5 中的浸蚀剂。热作模具钢的金相组织及检验标准见表 7.5-7。

对热作模具钢的标准采用、组织检验和判断说明如下。

1) 共晶碳化物不均匀分布　除 5CrMnMo 和 5CrNiMo 钢是亚共析钢外，上表中的热作模具钢多是共析钢或过共析钢，由于合金元素含量较高，扩散均匀化较难，严重的元素偏析可能导致共晶碳化物的出现，但它不是平衡组织，这种亚稳共晶碳化物原则上可以采用长时间高温扩散退火的方法消除。亚稳共晶碳化物量一般只有 3%～5%（体积分数），而且分布比较均匀。但如冶炼浇铸工艺不当，这种亚稳共晶碳化物不但数量多，而且会集聚成链或带，对模具造成严重危害。采用 GB/T 1299—2000《合金工具钢技术条件》，对照共晶碳化物的第三级别图评定，如从数量方面考虑一般都能达到合格级别，而且级别总低于 2 级。因此建议参照 YB9—1968《铬轴承钢技术条件》中有关碳化物液析的评定标准及相应的技术条件检验。首先，碳化物液析是由于严重偏析而形成的亚稳定共晶碳化物，其性质与热摸具钢中的亚稳定共晶碳化物类似；其次，碳化物液析的数量与热摸具钢中亚稳共晶碳化物的数量也相当，易于对照标准图片评定。

一些兼作热模具钢的基体钢，有时有 3%～5%（体积分数）的共晶碳化物，尽管它与亚稳定共晶碳化物的形成原因不同，但由于数量不多，也可参照 YB9—1968 标准中碳化物液析的有关图谱及相应的技术条件检定。但当基体钢中碳化物量高达 8%～10%（体积分数）以上时，则仍应采取 GB/T 1299—2000 标准检验。

2) 碳化物偏析带　碳化物带状偏析是模具早期失效的重要原因。带状碳化物可借用 YB9—1968 标准评定，在放大 100 倍和 500 倍下，根据碳化物密集程度和带的宽度对照轴承钢的碳化物偏析带图谱评定等级。在检验时要注意高合金热模具钢与低合金工模钢间的差异。首先，碳化物带中碳化物颗粒大小有明显不同；其次，碳化物偏析带与两侧基体组织的色彩反差也不一样。偏析带与两侧低碳低合金区的淬火组织可能不同。即使淬火组织相同，回火后的组织也可能不同，因为低碳低合金区抗回火稳定性差，高温回火时可能率先转变成回火托氏体，甚至为回火索氏体。

3) 二次碳化物网　热模具钢也有锻后缓冷形成的碳化物网，退火过热形成的碳化物网和高温加热空气淬火或高温分级淬火形成的碳化物网，其鉴别方法与冷模具钢相同，都不允许超过 2 级。

4) 淬火及回火组织　热模具钢淬火加热温度有移向高温的倾向。淬火组织的马氏体针长允许到 4 级左右，晶粒度允许到 8～8.5 级。常规淬火马氏体针长一般小于或等于 2 级，晶粒度细于 9 级。回火组织一般都能在 1 000 倍放大下分辨出回火马氏体、回火托氏体或回火索氏体。在 100 倍放大下可以从视场中浸蚀后的色泽是否均匀来判断回火是否充分。某些热模具钢，例如 3Cr2W8V 钢，有时在回火后会出现宽晶界，很容易与二次碳化物网混淆，可用碱性高锰酸钾溶液染色方法鉴别之。回火后一旦出现宽晶界，则 3Cr2W8V 钢模具就会脆化。

5) 淬火裂纹　无论何种模具，淬火加热温度太高、冷却太快、油淬时出油温度太低、工件有倾角或刀痕、材料碳化物偏析严重等都可能导致淬火裂纹。淬火裂纹多半在低温时形成，其形态纤细刚劲，开口较小，尾部尖细。裂纹两侧

表 7.5-7　热作模具钢的金相组织及检验标准

钢种	淬火回火组织	金相检验内容	检验标准	技术要求
高韧性热锻模钢	1) 回火托氏体、回火索氏体 缺陷：组织不均匀。回火不均匀；过热；上贝氏体 2) 回火马氏体、回火托氏体和少量碳比物 缺陷：碳化物偏析导致组织不均匀	1) 原材料带状组织 2) 碳化物偏析带 (H11) 3) 淬火组织 4) 碳比物网 (H11) 5) 球化质量检查 (H11)	GB/T 13299—1991《钢的显微组织评定法》 YB9—1968《铬轴承钢技术条件》 ZBJ36003—1987《工具钢热处理检验》 GB/T1299—1985《合金工具钢技术条件》 GB/T1299—1985《合金工具钢技术条件》	1) 最好不超过 2 级 2) 按技术条件验收 3) 马氏体针长取为≤4 级 4) 模坯碳化物网≤2 级 5) 按技术条件
强韧兼备的热作模具钢	回火马氏体、回火托氏体、剩余碳化物和共晶碳化物 缺陷： 1) 晶界碳化物网 2) 共晶碳化物呈带状分布导致淬火回火组织不均匀 3) 碳化物偏析带导致淬火回火组织不均匀	1) 共晶碳化物不均匀分布 2) 球化质量检查 3) 碳化物网 4) 碳化物偏析带 5) 淬火组织	GB/T1299—1985《合金工具钢技术条件》 GB/T1299—1985《合金工具钢技术条件》 YB9—1968《铬轴承钢技术条件》 ZBJ36003—1987《工具钢热处理检验》	1) 按技术条件 2) 按技术条件 3) 模坯碳化物网≤2 级 4) 按技术条件验收 5) 马氏体针长≤4 级晶粒度细于 8 级
高热强钢	回火马氏体、回火托氏体、剩余碳化物和共晶碳化物 缺陷： 1) 共晶碳化物呈带状分布导致淬火回火组织不均匀 2) 二次碳化物网	1) 共晶碳化物不均匀分布 2) 球化质量检查 3) 碳化物网 4) 碳化物偏析带 淬火组织	GB/T1299—1985《合金工具钢技术条件》 GB/T1299—1985《合金工具钢技术条件》 YB9—1968《铬轴承钢技术条件》 ZBJ36003—1987《工具钢热处理检验》	1) 按技术条件 2) 按技术条件 3) 模坯碳化物网≤2 级 4) 按技术条件验收 5) 马氏体针长≤4 级晶粒度细于 8

组织无差异，裂纹面上无氧化、脱碳。如果裂纹开口在倾角或刀痕处，则工件开裂与机加工有关；如果裂纹沿碳化物偏析延伸，则开裂与原材料情况有关；如果组织都属正常而裂纹开口处也无明显倾角，则应考虑到热处理冷却不当或回火不及时等热处理原因；如果裂纹开口大，裂纹较粗，圆秃的尾巴上又有细裂纹伸展，则裂纹显然是淬火前形成的。纤细的淬火裂纹有时在磨加工后才能发现。如果裂纹呈有规则分布，例如网纹或平行条纹，则它们是磨加工裂纹，可能是由于磨加工工艺不当，也可能与回火不足或回火不及时有关，应进一步鉴定。

2.2.3 塑料专用模具钢

塑料模具形状复杂，尺寸精度和表面粗糙度要求均高。

(1) 塑料模具钢分类、热处理和金相组织

塑料模具钢目前大体可分成三类：第一类为精炼的结构钢，以 P20 为代表。它是一种合金结构钢，经过调质，使模坯硬度达到 30～35HRC。由于非金属杂质少，硬质点少，因此顶刀阻力小，在优良的刀具配合下可以加工成型，并能达到预期的粗糙度。

第二类为易切削预硬钢，是在钢中添加了易切削元素硫、钙、硒、碲、铅及稀土等元素形成易切削相。将模坯先调质到硬度 40～45HRC，然后机加工。模坯硬度虽高，但由于易切削相的作用，仍可加工成型，并能在抛磨后获得镜面粗糙度．

第三类为时效硬化塑模钢，以 PMS 钢为代表。模坯锻后空冷，硬度在 30HRC 左右，很易加工，成型以后再时效，硬度上升到 40～43HRC，此时抛磨也可获镜面粗糙度。

塑料专用模具钢的钢号、热处理及金相特征见表 7.5-8。

(2) 塑料模具专用钢的质量控制

预硬钢 P20 与普通合金结构钢的差别在于非金属杂质少，可以调质到 30HRC 以上仍能机加工，抛磨后可以达到镜面粗糙度。因此要严格控制非金属夹杂物在 2 级以下。如夹杂物超标，就要压降调质硬度才能机加工。

硫系易切削钢中的易切削相易集中成带状分布，横向性能甚差，断口呈层状。硫化锰尺寸不能过长，分布不能过分集中。钙硫系易切削预硬钢中易切削相 (Mn，Ca) S 呈纺锤形，同时钙使高硬度氧化物夹杂 $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ 变质而形成复合低熔点共晶氧化物 $m CaO \cdot Al_2O_3 \cdot n SiO_2$，硬度也从原来的 1800HV 下降到 900HV 左右。由于易切削相呈纺锤形，分布也较均匀，因此力学性能的方向性比硫系易切削钢提高近一倍。如果冶金工艺掌握不好，钢水吸钙不足，纺锤形 (Mn，Ca) S 易切削相又重新蜕变为条状 MnS，二元易切削钢蜕变为单元硫系易切削钢，性能相应下降。因此检验易切削相的形态和分布具有关键性意义。

时效硬化钢 PMS 固溶后机加工，硬度不能太高。空冷粒状贝氏体组织硬度在 33HRC 左右，可切削性好。固溶后冷速加快，粒状贝氏体中出现板条状马氏体，硬度逐渐上升到 37HRC 左右，切削加工性能变差，因此要控制板条状马氏体的量。时效后，粒状贝氏体中富碳的岛状马氏体转变为岛状合金马氏体，有碳化物析出，时效析出相 NiAl（在光镜中是看不见），硬度上升到 43～44HRC，镜面抛光性能特佳。

表 7.5-8 塑料模具钢的分类、钢号、热处理及金相组织

类型	钢号	热处理	金相组织	检测内容
精练钢	30Cr2Mo (P20)	调质，硬度 28-36HRC	回火索氏体和回火托氏体	非金属夹杂物总量≤2级，马氏体针长≤4级
易切削预硬钢	单元易切削预硬钢 8Cr2MnWMoVS 5CrNi2MnMoVS (SMl)	调质，硬度 40～43HRC 调质，硬度≥35HRC	回火索氏体、回火托氏体和易切削相。含碳量高时有剩余碳化物	马氏体针长≤3级，MnS 相要求细小均匀分布
	二元易切削预硬钢 5CrNiMoVSCa (5NiSCa)	调质，硬度 35～45HRC	回火索氏体、回火托氏体、易切削相和少量剩余碳化物	马氏体针长≤3级，易切削相 (Mn，Ca) S 呈纺锤形要求细小、均匀
时效硬化型塑模钢	10Ni3MnMoCuAl (PMS)	840～900℃固溶空冷，硬度：30～33HRC； 500℃ 时效，硬度：40～43HRC	回火粒状贝氏体	晶粒度≤8.5级

3 高速工具钢

3.1 高速工具钢的分类

高速钢依其合金元素含量的不同，可分为钨系、钨钼系、钴系及铝高速钢等。

1) 钨系高速钢　钨系高速钢是应用最早和使用较广的钢种，也是各类高速钢的基本成分。其含钨量在 ω_W = 12%～18%之间。

钨系高速钢的典型钢种如 W18Cr4V。

2) 钨钼系高速钢　含钼高速钢铸造时可获得较钨系高速钢为细的莱氏体组织，所以经锻轧后碳化物均匀度级别较低。在相同的条件下，碳化物均匀度比 W18Cr4V 钢小一级。淬火回火后的强度可提高 15%～20%，冲击韧度提高两倍，同时其密度比钨系高速钢低 6%，价格也较其为低。

该钢的另一突出优点是热塑性较好，在热成型（热轧、扭转等）时不易产生裂纹，所以大量用于制造热轧钻头。

但含钼高速钢中碳化钼在奥氏体中的溶解温度较碳化钨为低，所以钢的淬火过热敏感性较大，淬火温度较钨钢明显降低，加热温度范围狭窄，容易产生过热及过烧。

钼钢退火时脱碳倾向较大，由于钢中含钒量较高，制成刀具后其自身磨削加工比较困难。

钨钢系高速钢常用钢号为 W6Mo5Cr4V2。

3) 高碳高钒高速钢　此钢具有较高的硬度和红硬性。钒能产生弥散硬化作用，提高钢的二次硬化和红硬性。如果钢的含碳量过低，不但不能形成足够的钒的碳化物，而且在高温加热后会出现铁素体组织。由于碳化钒具有高硬度和高耐磨性，所以钢的被磨削性较差，如制造精密刀具其粗糙度



将受到影响，故这类钢一般用于制造形状简单的刀具。

常用高碳高钒钢的牌号如 W6Mo5Cr4V3。

4）钴系高速钢　在钢中加入 $\omega_{Co}=5\% \sim 15\%$ 的钴，热处理后硬度可达 68 ~ 70HRC，被称为超硬高速钢，切削性能及红硬性大大提高。故适宜于制造加工高硬度、高强度、高韧性材料和在冷却条件不良情况下工作的切削刀具。

这类钢的缺点主要是本身磨削性能差，刃磨比较困难，刀具不易达到所要求的粗糙度；钢在退火时脱碳倾向较大；价格也较昂贵。

常用的钴高速钢如 W2Mo10Cr4V2Co8。

5）铝高速钢　此钢淬火及回火后硬度可达 67 ~ 69HRC，是一种超硬高速钢。试验表明，钢的高硬度和高红硬性主要是因钢中含有较高的钒和碳元素。铝的加入改善了钢的韧性，并使刀具切削时不产生钢屑粘刀现象，从而提高了生产效率。

此钢的缺点是脱碳敏感性较大，被磨削性能较差。目前多用于制造形状简单的刀具，如车刀、刨刀等，效果良好。

3.2　金相组织

1）铸态组织　高速钢属莱氏体类钢。实际生产中高速钢铸锭冷却较快，合金元素来不及扩散，因此在室温时得不到平衡组织。在冷却过程中因包晶转变不完全而保留下来的 δ 相析出细小的碳化物，使其易被浸蚀，显微组织呈黑色，称为黑色组织，它是马氏体及托氏体的混合组织，硬度为 320 ~ 350HV 左右。γ 相在较快冷速下并未进行共析反应，而过冷到较低的温度转变为马氏体，并有部分残留。这种组织较难浸蚀，显微观察呈白色，所以称为白色组织，其硬度为 700 ~ 750HV 左右。由于 δ 相过冷，液相相对增多，所以共晶莱氏体也增多，其硬度为 940 ~ 1000HV 左右。高速钢铸态组织为骨骼状莱氏体、黑色组织和白色组织。

骨骼状莱氏体的粗细将直接影响高速钢的碳化物均匀度。如莱氏体骨骼粗大，经锻轧后碳化物均匀度差。所以钢厂设法提高钢锭的冷速，使得到较细小的骨骼状莱氏体。具体措施是高速钢采用长方形的扁锭，尺寸比一般钢锭小得多。

日常生产中不检查铸造组织。

2）退火组织　退火状态的组织为索氏体和碳化物。

共晶碳化物不均匀度，是衡量高速钢质量的重要条件。如共晶碳化物不均匀度严重，将降低钢的热塑性，热处理过程中易造成过热及开裂，降低刀具的强度，在钢中的大块碳化物处，由于含碳量较高而造成过热。

在退火组织中，要进行钢的脱碳层深度测定，该种钢的脱碳层测定较难，目前主要采用退火状态法及等温淬火法。

3）改锻组织　对于尺寸较大的钢材，锻轧加工所受变形量较小，因此各工具厂对制造较精密大型的刀具，都对钢材按单件刀具的尺寸进行反复镦粗、拔长以达到锻坯的尺寸，改锻的目的不仅是为了改善钢材碳化物不均匀度以及达到制坯成型，而且也改善钢的流线方向以增加其强度，经过反复镦锻后，一般可使锻坯的碳化物不均匀度比未改锻前降低 1.5 ~ 2.0 级左右。

经改锻后钢坯的碳化物不均匀度与原材料有所不同，主要表现为：

① 带状碳化物呈弯曲状。其级别的评定原则以一边带状宽度为准。

② 不规则的网角增多。网状碳化物被破碎成细小网状，这种组织不能按退火状态的标准评定，而应按 JB 4290—1986《高速钢锻件技术条件》进行取样和评级。

4）淬火组织　淬火后为马氏体、碳化物及较大量的残余奥氏体（体积分数约 30% 左右）。马氏体为隐针状，浸蚀后呈白色，一般难以观察到针叶轮廓；残余奥氏体浸蚀后也为白色。淬火后的组织只能看到奥氏体晶粒及碳化物颗粒。

淬火晶粒度大小是衡量淬火加热温度高低及工具热处理质量的重要标志。随着淬火温度的升高，晶粒也逐渐增大，最后是晶粒边界碳化物熔化析出，出现网状组织以至次生莱氏体。淬火温度越低，则形成的晶粒度也越小，温度低至一定程度，则不形成晶界，说明淬火加热温度不足。

5）回火组织　回火后组织为：回火马氏体、碳化物和残余奥氏体。

高速钢淬火-回火后金相检查的项目有：

① 过热程度　一般衡量高速钢的过热，是以晶粒边界碳化物的溶解程度和在冷却过程中析出的网状严重程度来确定的。淬火过热组织由于在淬火状态下不易分辨，而只有在经过充分回火后，过热组织才能得到清晰的显示。

由于钢的含碳量及合金元素不同，所以它的过热敏感性也不同。一般钨-钼系高速钢比钨系高速钢容易过热，含碳高的钢也容易过热。

② 过烧　过热与过烧的分界线是前者在显微组织上出现次生莱氏体，莱氏体呈细小骨骼状存在于晶界上。有时也出现铸态黑色组织及共晶莱氏体。过烧刀具变形严重，性脆，不能使用。

③ 回火程度　高速钢在淬火后存在大量残余奥氏体，通过回火要使这部分的转变完全，所以一般应进行三次回火。

正常的回火组织应为回火马氏体、碳化物和少量残余奥氏体。若经浸蚀后不能观察到奥氏体晶粒，说明回火充分。

6）晶粒度

① 特大晶粒　又称萘断口晶粒，晶粒大小几乎占视场的 1/2 ~ 1/3，大晶粒四周为正常晶粒。这是淬火过程中出现的一种缺陷。在刀具的断口上表现为鱼鳞状的花斑。

萘断口的形成，主要是由于刀具经过重复的高温加热，中间未经退火而造成。例如经改锻加热的刀具、热处理退修品，为改善刀具毛坯切削性能而进行的不完全淬火的刀具，如果淬火前没有进行退火，均会产生萘断口，其形成原因一般认为是再结晶所造成的。具有这种组织的刀具，脆性很大，不能使用。

② 异常晶粒　在大晶粒中央有许多细晶粒，中央颜色也比较深，有点状析出物。

异常晶粒的产生，是由于原材料退火不完全，而且淬火加热时间过长（如真空炉加热或刀具装在套筒内加热），均容易产生异常晶粒。所以对于长时间加热的刀具，在机加工前应进行一次完全退火。

7）碳化物溶解度　高速工具钢淬火加热过程中，包含着碳化物的溶解和转化的过程。碳化物溶解充分，将提高钢的硬度和红硬性。

由于钢材冶炼条件及成分上的差异，以及钢材不同规格大小和机械加工变形量的不同，以致每批钢材碳化物颗粒大小及数量也不相同，所以以颗粒的多少来衡量淬火后碳化物的溶解情况是不合理的。

试验证明，不同的加热温度，碳化物溶解情况有明显变化，但这限于对同一批试样的比较，否则失去意义。加热温度相同，保温时间不同，甚至延长 10 倍时间，对碳化物的溶解影响不大。所以碳化物溶解的检查只能作为参考，有关标准不列为检验项目。

3.3　金相检验

（1）退火状态检验

高速工具钢退火状态的金相检验主要有碳化物不均匀度及脱碳层深度检查。按 GB/T 9943—1988《高速工具钢棒技



术条件》进行。

1）共晶碳化物不均匀度　共晶碳化物不均匀度级别图分带状及网状两个系列，每个系列从1级至8级。带状越宽，网状越完整，则级别越高。钨系及钨-钼系级别图在外观上略有不同，后者碳化物及网络较为细小。但评级原则基本相同。

共晶碳化物不均匀度取样方法：共晶碳化物不均匀度应在钢材直径的1/4处进行检查。从钢材上取厚度为10～12 mm的横向试片，再在此试片上切取扇形试样，经金相磨制浸蚀后，在距外圆直径1/4处检查纵向碳化物不均匀度。试样应按表7.5-9规定的热处理制度淬火，并在680～700℃回火1～2 h后空冷。

表7.5-9　检查碳化物不均匀度的试样热处理制度

序号	牌号	试样热处理制度			
		预热温度/℃	淬火温度/℃		淬火剂
			盐浴炉	箱式炉	
1	W18Cr4V	820～870	1 270～1 285	1 270～1 285	油
2	W18Cr4VCo5	820～870	1 270～1 290	1 280～1 300	油
3	W18Cr4V2C08	820～870	1 270～1 290	1 280～1 300	油
4	W12Cr4V5Co	820～870	1 220～1 240	1 230～1 250	油
5	W6M05Cr4V2	730～840	1 210～1 230	1 210～1 230	油
6	CW6M05Cr4V2	730～840	1 190～1 210	1 200～1 220	油
7	W6M05Cr4V3	730～840	1 190～1 210	1 200～1 220	油
8	CW6M05Cr4V3	730～840	1 190～1 210	1 200～1 220	油
9	W2M09Cr4V2	730～840	1 190～1 210	1 200～1 220	油
10	W6M05Cr4V2C05	730～840	1 190～1 210	1 200～1 220	油
11	W7M04Cr4V2C05	730～840	1 180～1 200	1 190～1 210	油
12	W2M09Cr4VC08	730～840	1 170～1 190	1 180～1 200	油
13	W9M03Cr4V	820～870	1 210～1 230	1 220～1 240	油
14	W6M05Cr4V2Al	820～870	12 30～1 240	1 230～1 240	油

2）脱碳层测定　钢材每边总脱碳层（铁素体和过渡层）的深度应符合表7.5-10的规定。

（2）淬火状态检验

淬火后金相检验按我国专业标准ZB36003—19871《工具热处理金相检验标准》进行，金相评定标准中钨-钼系及钨系评级图虽然外表有些不同，但评级原则基本相同，归纳如下。

1）淬火晶粒度。淬火晶粒度的晶粒号数与一般晶粒的平均直径的关系见表7.5-11。

2）过热程度。各级过热组织的特征见表7.5-12。

3）回火程度。回火程度分级的组织特征见表7.5-13。

表7.5-10　脱碳层深度的要求

钢种	加工方法	脱碳层深度/mm
W系	热轧及锻制 冷拉	≤0.30+1%D ≤1.0%D
W—Mo系	热轧或锻制 冷拉	≤0.40+1.3%D ≤1.3%D
W9M03Cr4V	热轧或锻制	≤0.35+1.1%D

注：1. D为圆钢公称直径或方钢公称边长

2. 剥皮、银亮钢材不得有脱碳层。

表7.5-11　晶粒度与晶粒平均直径的总数

（放大500倍）

晶粒度	一般晶粒的平均直径/mm	晶粒度	一般晶粒的平均直径/mm
8.0	10～12.0	10.0	>4～5
8.5	>8～10	10.5	>3～4
9.0	>6～8	11.0	>2～3
9.5	>5～6	12.0	>1～2

表7.5-12　过热组织特征

级别	组织特征
1	部分碳化物变形，呈棱角状
2	部分碳化物拖尾
3	部分碳化物呈线段状
4	部分碳化物呈半网状
5	部分碳化物呈明显网状

表7.5-13　各级回火组织的特征

级别	回火程度	组织特征
1	充分	整个视场为黑色回火马氏体
2	一般	个别区域或碳化物堆集处有白色区
3	不足	较大部分白色区存在，可见淬火晶粒

编写：王　荣（上海材料研究所）



第 6 章 轴承钢的金相检验

用于制造在不同环境中工作的各类滚动轴承套圈和滚动体的钢统称为轴承钢。在高速运动的机械中，滚动轴承是保持构件的运动状态、减少摩擦和承受载荷的重要零部件。在工作状态轴承零件除适应其本身高速、交变的运动特性和周期性的交变载荷之外，亦要适应各种不同的工作环境，例如耐低温、耐高温、耐冲击、防锈、防磁、防辐照、高真空等。这就需要轴承钢具有以下基本性能：①高而均匀的耐磨性；②高的疲劳强度和弹性极限；③适当的冲击韧性、淬透性；④良好的尺寸稳定性和易切削性能；⑤在空气中或润滑介质中具有一定的耐蚀性。

滚动轴承失效的主要形式是接触疲劳剥落，一般认为，除与钢的基本性能有关外，主要的影响因素是钢的冶金质量，因此，各类轴承钢对冶金质量的要求比一般工业用钢为高，质量检测控制也更严格。钢的冶金质量主要是指钢的纯洁度和均匀性两大基本特征。

轴承钢的纯洁度要求：①严格控制杂质和有害成分，例如硫、磷的含量都要求较一般钢材为低。②严格控制钢中各类非金属夹杂物。GB/T 18254—2002 中对非金属夹杂物的评级有严格规定，该标准适用于所有轴承钢的冶金质量检验（见表 7.6-1 ~ 表 7.6-2）。③钢中气体含量尽可能降低。

轴承钢的均匀性要求：①化学成分均匀一致，尽量降低成分偏析。②尽可能减少钢中碳化物不均匀性，包括碳化物带状、网状、液析。大颗粒碳化物是一种脆性相，它的危害性与脆性夹杂物相似，易于形成疲劳源，使钢的疲劳强度下降。碳化物不均匀性会增加钢的局部过热敏感性和硬度不均匀性，淬火时易变形和开裂，同时，组织不均匀会导致疲劳强度下降。所以，各类轴承钢标准比其他钢类更强调碳化物的均匀度。

此外，轴承钢材表面不得有裂纹、折叠、拉裂、结痕、夹渣及其他有害的缺陷。低倍酸蚀检查，不允许有缩孔、疏松、白点、气泡、裂纹和粗大的非金属夹杂物。这些缺陷在冷热塑性变形及热处理过程中会产生裂纹，在使用中会造成轴承的疲劳失效或断裂失效。表 7.6-2 列出了酸蚀低倍检查中对中心疏松、一般疏松和偏析的评定标准。

1 铬轴承钢

普通铬轴承钢属于高碳低合金过共析钢，基本成分中含碳 1.0% 和含铬 0.6% ~ 1.5%（质量分数）。其中 GCr15 钢是世界各国广泛采用的、用量最大的轴承钢。该钢含有少量的合金元素，综合性能好，热处理后的显微组织比较均匀稳定，硬度高而均匀，耐磨性好，接触疲劳强度高，具有良好的尺寸稳定性扣抗锈蚀性。GCr15 钢对形成白点敏感性大，可焊性不好，淬透性也不能满足大型轴承零件的需要。为提高淬透性，在 GCr15 基本成分的基础上加入适量的 Si、Mn 或 Mo，为此形成了以 GCr15 和 GCr15SiMn 为代表钢号的高碳铬轴承钢类，广泛应用于制造各种规格的滚动轴承。GCr6 和 GCr9 由于淬透性差，淬火后容易出现淬火软点而较少使用。

表 7.6-1 各类轴承钢材非金属夹杂物和碳化物不均匀度评级标准

钢号	标准	规格及状态	非金属夹杂物/级别（≤）				碳化物不均匀性/级别（≤）		
			氧化铝	硅酸盐	硫化物	点状不变形夹杂	网状 YB 9—1968	带状	液析
			B	C	A	D			
高碳铬轴承钢 GCr4 GCr15 GCr15SiMn GCr15SiMo	GB/T 18254—2002	≤30 mm 冷拉及退火材	2.0 1.0e	0.5 0.5e	2.5 1.5e	1.0 1.0e	2.5	2.0	0.5
		30 ~ 60 mm 退火材					3	2.5	1.0
		≤80 mm 不退火材					3.5(≤60 mm)	3.0	2.0(≤60 mm)
		>60 mm 退火					3.5	3.0	2.0
		>80 ~ 150 mm 不退火材						3.5	2.5(>60 mm)
渗碳轴承钢 G20CrNi2MoA G20Cr2Ni4A	GB/T 3203—1982	优质钢	<3.0		<3.0	3.0		3.0	
		高级优质钢	2.0		2.0	3.0		3.0	
不锈轴承钢 9Cr18 9Cr18Mo	GB/T 3086—1982						碳化物不均匀度（≤）		
		≤16 mm	1.0		1.0	2.0	≤12 mm	2.0	
		>16 ~ 30 mm	2.0		2.0	2.0	>12 ~ 40 mm	3.0	
		>30 mm	2.5		2.5	2.0	>40 ~ 60 mm	4.0	
							>60 ~ 80 mm	5.0	
							>80 mm	6.0	



表 7.6-2 各类轴承钢低倍检验

钢号类别	标准	中心疏松		一般疏松		偏析	
		评级图	合格级别	评级图	合格级别	评级图	合格级别
高碳铬轴承钢	YB 9—1968	第 1 级别图	模铸≤1.0	第 2 级别图	≤1.0	第 3 级别图	≤1.0
			连铸≤1.5				
渗碳轴承钢	GB/T 3203—1982		优质≤2.0		优质≤2.0		优质≤2.0
			高级优质≤1.5		高级优质≤1.5		高级优质≤1.5
不锈轴承钢	GB/T 3086—1982		≤1.5		≤100 mm；≤2.0		≤1.0

表 7.6-3 金相检验内容和检验方法

状态	检验内容	制样与观察	浸蚀剂	检验方法与标准
退火态	球化退火组织	切、磨面应垂直于外表面或轧制方向，机械抛光要轻，避免倒角和表面变形层，轻微地浸蚀一次，再轻轻地抛光。500 倍观察	用体积分数为 2% 的硝酸酒精	塑性变形层：放大 500 倍观察，球状珠光体多数呈多角形而很不圆 原材料：GB/T 18254—2002 第六级别图 零件：JB/T 1255—2001 第一级别图
	脱碳层	最好用表面镀层保护法或机械装卡法将要检测的表面保护起来，以防止试样卷边或倒角		脱碳层的深度以最严重视场为依据 JB/T 7362—1994
淬火回火态	非金属夹杂物	切、磨面是沿着轧制方向（纵向），最好在直径方向 3/4 处，抛光态 100 倍下对比观察	用体积分数为 4% 硝酸酒精	按最严重视场评级 GB/T 18254—2002 第四级别图
	碳化物带状	钢材横截面上，浸蚀后 500 倍观察		原材料：GB/T 18254—2002 第 8 级别图
	网状	纵向磨面上抛光，浸蚀以能清楚地显示碳化物网络的形貌为宜，100 倍和 500 倍结合评定其碳化物的聚集程度、大小和形状		原材料：GB/T 18254—2002 第七级别图 零件：JB/T 1255—2001 第四级别图
	液析	纵向试样上后放大 100 倍检验	用体积分数为 4% 硝酸酒精	原材料：GB/T 18254—2002 第九级别图
	零件的淬回火组织	淬火回火组织评级，500 倍		淬回火马氏体：JB/T 1255—2001 第二级别图 淬回火屈氏体：JB/T 1255—2001 第三级别图 碳化物网：JB/T 1255—2001 第四级别图 贝氏体：JB/T 1255—2001 第六级别图

其他标准参见 GB/T 13298—1991《金属显微组织检验方法》

国标 GB/T 18254—2002 中的高碳铬轴承钢还包括：GCr4、GCr15、GCr15SiMn、GCr15SiMo、GCr18Mo 等。

铬轴承钢材的金相组织检验项目主要有非金属夹杂物的评级、碳化物网状和液析及球化退火组织、淬回火组织、断口和贝氏体组织评级等等。

GCr15 钢的金相检验依据主要是 JB/T 1255—2001，具体检验内容、判据参见表 7.6-3～表 7.6-7。

注意，JB/T 1255—2001 第二级别图中对于轴承零件的热处理生产中有关托氏体的规定是从有利于生产考虑的。由于在实际生产中 GCr15 钢的使用范围远远超过过去的规定。而大尺寸的 GCr15 钢轴承零件由于加热和冷却条件差，易于产生托氏体。试验证明：在硬度合格（≥61HRC）的情况下一定量的托氏体能起减缓和松弛应力集中的作用以及降低微观缺陷和边缘效应的敏感性。因此对于轴承零件规定了详细的托氏体级别。

然而，《柴油机喷油嘴偶件、喷油泵柱塞偶件、嘴油泵出油阀偶件金相检验》（ZDJ 94007—1988）标准中关于 GCr15 钢精密偶件的金相检验部分则规定显微组织中不允许出现托氏体和贝氏体。

高碳铬轴承钢不应有严重的碳化物偏析。碳化物呈网状是热轧、锻造工艺不当或退火工艺不当造成的。需将试样经淬、回火处理，让二次碳化物溶解后来检验碳化物网的粗细和封闭程度以判定级别。标准中规定 2.5 级是指碳化物网的厚薄和封闭程度介于 2 级与 3 级之间，但关键是尚未出现 3 级组织中那种三叉状碳化物仍可认定是≤2.5 级。避免严重的碳化物网状，必须严格验收钢材，正确执行锻造工艺和退火工艺。消除网状碳化物必须先经正火处理后返修退火，并要采取防止氧化脱碳的措施。



表 7.6-4 金相检验内容、适用标准及判定方法

检验内容	评级原则	适用标准	合格判定
退火组织：细小均匀分布的球状珠光体	碳化物颗粒大小；碳化物的球化程度；碳化物分布均匀性	JB/T 1255—2001 第一级别图（表 7.6-5）	2～4 级合格 允许细点状球化组织及但不允许第 1 级欠热组织及第 5 级碳化物颗粒不均和第 6 级过热组织，过热组织先经过正火后再进行球化退火，但必须采取表面保护措施防止表面氧化脱碳
淬、回火组织：隐晶、细晶马氏体，均匀分布的细小残留碳化物以及少量残余奥氏体组成	按马氏体的粗细程度和残余奥氏体数量；按残留碳化物数量的多少和颗粒大小；按托氏体组织的形态、大小和数量	JB/T 1255—2001 第二级别图（表 7.6-6）	淬、回火组织宜控制在 1～5 级范围内，最佳状态为 1～3 级 微型轴承零件和精密级、超精密级轴承零件 1～3 级淬回火组织为合格组织；普通精度的轴承零件则 1～5 级淬、回火组织为合格组织 在 10 级组织中，1～5 级是控制马氏体组织形态的。比 1 级还细的为欠热；比 5 级针状还粗的为过热 6～10 级是控制不同形状、大小、数量托氏体的图片
碳化物网状	按碳化物网的厚薄；按碳化物网的封闭程度；按碳化物网的大小综合评级	JB/T1255—2001 第三级别图（表 7.6-7）	不超过 2.5 级碳化物网为合格

表 7.6-5 JB/T 1255—2001 第一级别图各级组织特征

级别	相及组织特征	结果
2 级	点状和细粒状珠光体 碳化物颗粒细小均匀，圆度好，呈点状和细粒状。碳化物最大颗粒 2.27～2.47 μm	球化很好 优良
3 级	球状珠光体 碳化物颗粒球化完全，分布较均匀，粒度大于 2 级。碳化物最大颗粒 2.7～3.0 μm	球化较好 良好
4 级	球状珠光体 碳化物颗粒较粗，分布不均，有的区域稀少，有的密集。碳化物最大颗粒 3.0～3.33 μm	合格
5 级	均匀粒状珠光体 碳化物颗粒不均，圆度差，有角状和条状的，分布不均。碳化物最大颗粒 3.33～3.37 μm	球化不好 不合格
6 级	不均匀粒状珠光体和片状珠光体 碳化物颗粒不均。部分区域出现明晰片状珠光体，约占视场总面积的 11.8%。此为过热组织。碳化物最大颗粒 3.36～4.9 μm	不合格
补充级	细点状球化组织（经细化处理） 碳化物颗粒细小。分布均匀弥散。放大 500 倍观察呈点状；硬度偏高，但切削性能好	合格

表 7.6-6 JB/T 1255—2001 第二级别图各级组织特征

级别	相组织特征	备注
1	隐晶马氏体和较多的残留碳化物及少量残余奥氏体 基体组织细而均匀，残留碳化物多而颗粒较粗	该组织相当于淬火温度下限，保温时间合适
2	隐晶和细晶马氏体和适量残留碳化物及残余奥氏体 隐晶马氏体为主，碳化物细小弥散，晶界出现布纹状细晶马氏体	该组织在淬火温度和保温时间均适宜的条件下形成
3	细晶和隐晶马氏体、残留碳化物及残余奥氏体 基体组织黑白差明显，白色区组织为布纹状细晶马氏体。残留碳化物少于 2 级	形成该组织的淬火温度稍高，保温时间适宜
4	细晶和隐晶马氏体、少量细针状马氏体、较少量残留碳化物及较多残余奥氏体 基体组织较粗，黑白差大，白色区呈细小针状，针间出现残余奥氏体，残留碳化物减少，局部已溶解	该组织是在淬火温度上限和适宜保温时间下形成



续表 7.6-6

级别	相组织特征		备注
5	细晶马氏体，局部小针状马氏体和少量残留碳化物和较多残余奥氏体 基体组织粗、黑白差大，白区增多，局部有明显的细小针状马氏体，针间有残余奥氏体；残留碳化物更少；均匀性更差，局部已溶解		该组织是在淬火温度上限和适宜保温时间下形成。原始组织均匀性差
6	隐晶马氏体、少量块状和针状托氏体、较多残留碳化物及残余奥氏体 马氏体基体组织细，残留碳化物多，轻浸蚀托氏体呈黑色（约占 $\varphi \approx 2\%$），托氏体块中常伴有较粗的碳化物颗粒或夹杂物		该组织是淬火温度低或原始组织不均匀形成的
7	隐晶马氏体、细小结晶马氏体及网状和小块状托氏体，较多残留碳化物及残余奥氏体	马氏体基体组织细，托氏体沿晶界呈网状析出或呈小块状，总含量 $\varphi < 5\%$，残留物多，分布均匀、硬度合格	该组织为淬火时冷却不良形成的
8	隐晶马氏体、较大团块状托氏体、较多残留碳化物和少量残余奥氏体	托氏体呈块状，总含量约为 $\varphi = 9.9\%$，托氏体块中常伴有粗碳化物颗粒。硬度偏低	该组织淬火温度偏低
9	隐晶马氏体、针状和小块状托氏体、残留碳化物及残余奥氏体	托氏体呈针状或小块状，分布较均匀，含量约为 $\varphi = 7.1\%$，残留碳化物量适宜，硬度正常	淬火冷却不良
10	隐晶马氏体、块状和针状托氏体、残留碳化物及残余奥氏体	基体组织中有小块状和针状托氏体，并出现大块状托氏体，分布不均匀，总含量约为 $\varphi = 5.8\%$．硬度偏低，均匀性差	该组织由于淬火冷却不良产生

表 7.6-7 JB/T 1255—2001 第三级别图各级组织特征级别

级别	组织	评级结果
1	碳比物呈细点链状，未形成网络	优良
2	点链状碳化物增多，条状碳化物稍厚，局部碳化物形成断续大网络，不封闭	合格
3	碳化物条状更厚，形成大网络，点链多并出现三叉状碳化物	不合格

2 渗碳轴承钢

渗碳轴承钢实际上是优质和高级优质渗碳结构钢。用这类钢制造的轴承零件，经渗碳和热处理后，表面硬度高，耐磨性好，且心部具有良好的韧性。淬火回火后零件表面处于压应力状态，对零件的疲劳强度的使用寿命颇为有利。一般用于制造承受冲击载荷的大型轴承。G20CrNi2Mo 和 G20Cr2Ni4 是常用的典型钢种。

金相检验包括渗碳轴承钢材和滚动轴承零件半成品和成品的金相组织检验。

依据国家标准 GB/T 3203—1982，渗碳轴承钢材主要检验项目有钢中非金属夹杂物和碳化物带状评级等。

滚动轴承零件半成品和成品的金相组织检验分一般中小型渗碳零件金相检验和特大型深层渗碳零件的金相检验两种情况，具体参见表 7.6-8。

注意，有效渗碳硬化层深度是指渗碳轴承零件经渗碳淬火或二次淬火、回火后，从表面（9.81 N 载荷）测至维氏硬度为 550HV 处的垂直距离。实际生产中也有用金相法测量的。但在质量评定和仲裁时只能采用有效硬化层深度测量法。

表 7.6-8 渗碳轴承钢制滚动轴承零件半成品和成品的金相组织检验

类别	检验内容	适用范围	标准	其他说明
渗碳零件金相检验	表面渗碳后残留粗大碳化物的评级 高温回火后渗碳表层显微组织的评级 渗碳淬火回火后表层显微组织的评级	适用于符合“GB/T 3203—1982”《渗碳轴承钢技术条件》中 G20Cr Mo（A）、G20CrNiMo（A）、G20CrNi2Mo（A）、G20Cr2Ni4（A）等渗碳轴承钢制滚动轴承零件（其有效渗碳硬化层深度平均值小于 2.5 mm）的渗碳热处理质量检查	滚动轴承零件渗碳热处理质量标准（ZBJ 36001—1986）	有效硬化层深度的测量试样应取垂直于渗碳外表面的横截面，经表面抛光，并保证试样两端面平行，试验方法按国标《钢件渗碳淬火有效硬化层深度的测定和校核》(GB/T 9450—1988) 轴承零件渗碳一次淬火后正常的渗层金相组织为粗针状马氏体和残余奥氏体，不得出现网状或块状粗大碳化物
深层渗碳轴承零件	心部组织的评级 渗层网状碳化物的评级 有效硬化层深度的测量	多为大型、特大型零件	滚动轴承零件渗碳热处理质量标准 ZBJ 36002—1986	经长时间渗碳并直接淬火后，渗碳层含有大量的残余奥氏体，需先经高温回火处理以控制渗碳层的残余奥氏体量和针状碳化物析出为最终的二次淬火组织作好准备 凡经深层渗碳热处理的零件均需进行二次淬火和回火



G20Cr2Ni4A 钢制轴承零件渗碳淬火后，尚需经高温回火以消除残余奥氏体并为最终的二次淬火做好准备。其组织评级按第二级别图评定（表 7.6-9），其他钢种不进行高温回火处理可不做此项检查。

表 7.6-9　ZBJ 36001—1986 第二级别图说明

级别	组织特征	评级结果
1	均匀的回火索氏体	合格
2	回火索氏体基体上局部有少量的针状碳化物	合格
3	较多的针状碳化物，经二次淬火后大多可以溶解	合格
4	较多的针状碳化物和一定量的残余奥氏体	返修处理
5	粗针状碳化物和较多的残余奥氏体	不合格

渗碳直接淬火加回火的零件按 ZBJ 36001—1986 标准第三级别图评定（表 7.6-10）。渗碳淬火加（或高温回火）二次淬火加回火的零件按标准第四级别图评定（表 7.6-11）。心部组织应为板条状马氏体和贝氏体，并允许少量铁素体存在。可根据铁索体的数量和分布，按标准第 5 级别图评定（表 7.6-12）。

特大型深层渗碳零件经长时间渗碳并直接淬火后，渗碳层中含有大量的残余奥氏体。为了给最终的二次淬火组织做好准备，一般要先进行高温回火处理，以控制渗碳层的残余奥氏体量和针状碳化物。对于高温回火后的组织按 ZBJ 36002—1986 第二级别图评定（表 7.6-13）。对于经渗层渗碳热处理的零件，均需进行二次淬火，二次淬火、回火后渗碳层的显微组织按第三级别图进行评定（表 7.6-14）。上述评定的放大倍率均为 500×。

表 7.6-10　ZBJ 36001—1986 标准第三级别图说明

级别	组织特征	基体硬度 HRC	表面含碳量/%	结果
1	短粗针状马氏体（针叶不尖锐），碳化物量少	≤59HRC	≈0.7	重渗
2	细针状马氏体、较多的碳化物和少量残余奥氏体	61.0~62.0	0.8%	合格
3	针状马氏体、碳化物和较少量残余奥氏体	61.0~62.0	≥0.9%	合格
4	针状马氏体、碳化物和较多的残余奥氏体	61.0~62.0	≥0.9%	合格
5	粗针状马氏体（尖锐长针）、少量残留碳化物和大量残余奥氏体（体积分数≥35%）		范围上限	重新二次淬火处理

表 7.6-11　ZBJ 36001—1986 第四级别图说明

级别	组织特征	量化指标	结果	备注
1	隐晶、细小针状马氏体和二次碳化物及适量的残余奥氏体	残余奥氏体量约 $\varphi=16.5\%$，二次碳化物量约 $\varphi=6.0\%$；固溶体含碳量约 $\varphi=0.55\%$；表面硬度约 63.0HRC	合格	耐磨性最好
2	细小针状马氏体、少量隐晶马氏体、一定量的二次碳化物和适量残余奥氏体	二次碳化物量约 $\varphi=5.2\%$；残余奥氏体量为 $\varphi=20.0\%$以上；固溶体含碳量为 $\omega_c=0.60\%$左右；表面硬度约为 62.0~63.0HRC	合格	接触疲劳寿命好于 1 级，耐磨性良好
3	细针状马氏体，一定量的二次碳化物和较多的残余奥氏体	残余奥氏体量约 $\varphi=25\%$左右；二次碳化物量约 $\varphi=4.0\%$；固溶体含碳量约 $\omega_c=0.68\%$；表面硬度为 61.0~62.0HRC	合格	耐磨性开始下降
4	控制二次淬火组织针状碳化物数量和分布的级别，即二次淬火后残留一定量的针状碳化物			对于 G20Cr2Ni4A 钢制零件，属合格
5	针状马氏体、少量残留碳化物和大量的残余奥氏体	残余奥氏体量约为 $\varphi=29.0\%$，二次碳化物仅 $\varphi=2.5\%$；固溶体含碳量达 $\omega_c=0.75\%$，硬度 61.0 HRC	不合格	

表 7.6-12　ZBJ 36001—1986 第五级别图

级别	组织特征	心部硬度	结果
1	均匀的板条状马氏体	最高达 40HRC 以上	合格
2	板条状马氏体基体上出现少量铁素体	35~40HRC	合格
3	板条状马氏体基体上出现较多的铁素体	35~40HRC	合格
4	出现大量铁索体	<30HRC	不合格 但心部硬度合格也允许通过

表 7.6-13　ZBJ 36002—1986 第二级别图

级别	组织特征	结果
1	均匀的回火索氏体	合格
2	在回火索氏体基体上出现少量断续针状碳化物	合格
3	出现较多的针状碳化物和一定数量的残余奥氏体但经二次淬火后大多数针状能溶解	合格
4	出现大量针状碳化物和更多的残余奥氏体	返修
5	出现粗针状碳化物和大量残余奥氏体	严重回火不足，返修



表 7.6-14　ZBJ 36002—1986 第三级别图

级别	组织特征	结果	备注
1	隐晶和少量针状马氏体一定量的二次碳化物和适量的残余奥氏体	合格	耐磨性最好
2	细小针状马氏体和少量的残余奥氏体		良好的耐磨性和更好的接触疲劳寿命
3	细针状马氏体和较多的残余奥氏体		属二次淬火温度上限
4	残留一定量的针状碳化物		超出该级为不合格
5	针状马氏体、少量二次碳化物和大量残余奥氏体	不合格	耐磨性大大下降

3　特殊用途的轴承钢

3.1　不锈轴承钢

在化学工业、食品工业等腐蚀环境和低温下工作的轴承零件以及某些要求低摩擦的仪器和仪表轴承等主要采用不锈轴承钢。高碳铬马氏体不锈钢如 9Cr18 和 9Cr18Mo 以及奥氏体不锈钢和沉淀硬化不锈钢如 1Cr18Ni9Ti、0Cr17Ni7Al、0Cr17Ni4Cu4Nb 等均属于此类钢种。

不锈轴承钢材检验依据高碳铬不锈轴承钢技术条件（GB/T 3086—1982）。

9Cr18 和 9Cr18Mo 具有良好的切削加工性能、冷冲性能和适宜的综合性能外，比铬轴承钢具有更优越的耐腐蚀和耐高低温性能。9Cr18 钢的热处理工艺、显微组织与 GCr15 基本相同，但没有正火工艺而且淬火温度比 GCr15 高 200℃。

9Cr18 和 9Cr18Mo 均属高碳高合金轴承钢，铸态组织很不均匀，存在着粗大的骨骼状共晶莱氏体网，严重影响钢的力学性能。因此，此类钢必须经过高锻造比的锻轧加工，打碎共晶莱氏体，改善碳化物的分布。检验铸态共晶碳化物的破碎程度即碳化物不均匀度必须在热处理状态进行（表 7.6-15）。

表 7.6-15 不锈轴承钢材检验内容、方法和标准说明

状态	检验内容	标准	检验说明
退火	显微组织	GB/T 3086—1982	均匀分布的细粒状珠光体组织，允许存在分散的一次碳化物。若碳化物沿孪晶界析出，则为不合格
热处理（860℃ 预热，1 000～1 050℃油淬，200～300℃回火）	碳化物不均匀度	GB/T 3086—1982 第 9 级别图	应取热处理状态钢材的纵向（轧制方向）剖面，取样部位应在钢材半径的 1/2 处以最恶劣视场进行评级 带状评级依据：①带的宽度；②碳化物的密集程度；③碳化物的堆集程度 网状评级依据：①碳化物网的变形和破碎程度；②碳化物网的粗细程度；③碳化物网的堆集程度 标准评级图片共分 8 级，依钢材直径的增大．合格级别逐渐升高 浸蚀剂为苦味酸盐酸酒精溶液（盐酸 5 mL＋苦味酸 1 g＋酒精 100 mL）
淬回火态轴承零件	显微组织	JB 1460—1992 第二级别图	适用于热处理质量检验 评级的原则主要依据为二次碳化物的溶解程度和晶粒的大小。一次碳化物不作为评级依据。如果在单个视场出现个别超过第六级图片的晶粒，其面积总和不超过该视场的 1/4，则仍视为合格。

3.2　高温轴承钢

在高温下工作的轴承应采用耐高温轴承钢制造。此类钢除具有一般轴承钢的特性外，还具有一定的高温硬度和高温耐磨性、高温接触疲劳强度以及抗氧化、耐冲击和高温尺寸稳定性。

此类钢主要选用高速钢和高铬马氏体不锈钢，也可采用耐高温渗碳钢。Cr4Mo4V 钢是目前广泛使用的高温轴承钢之一，该钢最高工作温度可达 425℃，长期使用温度应低于 315℃。

Cr4Mo4V 钢轴承零件的淬、回火组织应由隐晶、针状马氏体及残留碳化物组成。评级的原则是按基体马氏体组织的粗细和碳化物的溶解程度。评级按 JB2850—1992 第二级别图进行。其中第一级二次碳化物较多属欠热组织，但只要硬度合格则允许存在、第二至四级组织中马氏体主要由针状组成，二次碳化物和残余奥氏体合适为合格组织。第五级则马氏体针明显粗大为过热组织。五级晶粒度的晶粒超过该视场的 15％就可判为不合格。

检验时放大倍率为 500 倍，浸蚀剂可采用：①硝酸＋盐酸＋甘油＝1＋2＋3；②盐酸 5 mL，苦味酸 1 g，酒精 100 mL。

3.3　耐冲击中碳合金轴承钢

冶金矿山用三牙轮钻头的滚动体、石油钻井用涡轮钻具上的滚动轴承以及工作于低速重载条件下承受一定冲击载荷的大尺寸轴承等一般选用耐冲击中碳合金轴承钢，如渗碳轴承钢、中碳合金钢、弹簧钢等。中碳硅钼钒钢（55SiMoV、50SiMo）淬、回火后具有高的屈强比，较高的弹性极限和耐磨性，良好的抗疲劳和多次冲击性能，非常适用于制造承受高冲击载荷的轴承零件。

55SiMoV 钢轴承零件的淬回火组织由隐晶、细晶马氏体、少量的残余奥氏体和碳化物组成。其金相检验评级依照 JD/T 6366—1992（55SiMoVA 钢滚动轴承零件热处理技术条件）第二级别图。评级的原则依据马氏体粗细程度。放大倍率为 500 倍，1～3 级合格，大于 3 级为不合格。

经表面渗碳、淬回火后的显微组织由隐晶马氏体或针状马氏体、少量残余奥氏体及碳化物组成。按 JD/T 6366—1992 第三级别图评定，大于 1 级为不合格组织。

编写：巴发海（上海材料研究所）



第 7 章 弹簧钢的金相检验

弹簧钢的主要性能是高抗拉强度、屈服极限、疲劳极限，因此弹簧钢采用较高的含碳量，故碳素钢的含碳量一般在 $\omega_C = 0.6\% \sim 0.9\%$。但是碳素钢的淬透性低，直径大于 10～15 mm 的弹簧不易淬透，在弹簧的心部容易出现珠光体类组织甚至出现铁素体组织，这就使得材料的屈服极限大大降低，以致弹簧在工作时产生塑性变形而失效。因此弹簧对淬透性要求比一般零件更严格，对于截面较大的弹簧，必须采用合金弹簧钢。

弹簧钢的热处理通常是淬火后中温回火，回火组织大多为托氏体或托氏体 + 索氏体的混合组织，硬度约为 46～50HRC。在上述硬度范围内钢有高的屈强比。淬火和回火时应注意防止或减少表面氧化、脱碳、石墨化、组织粗化、回火脆性等。

1 弹簧钢原材料的非金属夹杂物检验

降低钢中有害的非金属夹杂物，不仅可大幅度提高疲劳抗力，而且可改善断裂韧性和抵抗疲劳裂纹扩展的能力。高纯度弹簧钢不仅大幅度降低钢中氧含量，减少非金属夹杂物数量，并控制夹杂物形状、组成及分布。另外，向钢中添加钙、稀土等变性剂来改善夹杂物形态，使之提高疲劳寿命。但从实际的炼钢情况看，钢中不可避免地存在氧化物和硫化物等非金属夹杂。在弹簧的实际使用中，疲劳断裂均在氧化物夹杂尺寸足够大的情况下发生，而硫化物的影响不大，所以高质量弹簧钢应降低氧化物的数量和集中的程度。另外再从夹杂物的尺寸来看，弹簧钢中存在两类有害的非金属夹杂物，即低倍夹杂物和显微氧化物夹杂。低倍夹杂物是指长度 >0.5 mm 的夹杂物，它使弹簧过早地产生疲劳断裂源。显微氧化物夹杂主要是 Al_2O_3 和硅酸盐。这两类有害的夹杂物，在高质量弹簧钢中应严格限制。

因此弹簧钢原材料非金属夹杂物检验尤为重要，钢中所形成的夹杂物对材料起着割裂基体作用，在外力作用下容易在夹杂物处引起应力集中并产生裂纹源，故对材料的强度、韧性、特别是弹簧的疲劳极限影响极大。夹杂物按其性能可分脆性夹杂物和塑性夹杂物。按夹杂物的形态可分硫化物类、氧化铝类、硅酸盐类、球状氧化物类、氮化物类等。一般钢中夹杂物按 GB/T 10561—2005 标准进行取样、磨制、及检测，并按 ISO 评级图、实际检验 A 法或 B 法进行夹杂物的粗、细系列级别评定。硫化物属塑性夹杂物；氧化铝类、硅酸盐类、球状氧化物类、氮化物类夹杂物属脆性夹杂物；但硅酸盐类夹杂物有时也呈少量的塑性，故该类夹杂物即有脆性状态也有半塑性状态。图 7.7-1～图 7.7-5 分别是硫化物类、氧化铝类、硅酸盐类、球状氧化物类、氮化物类夹杂物的典型图片。

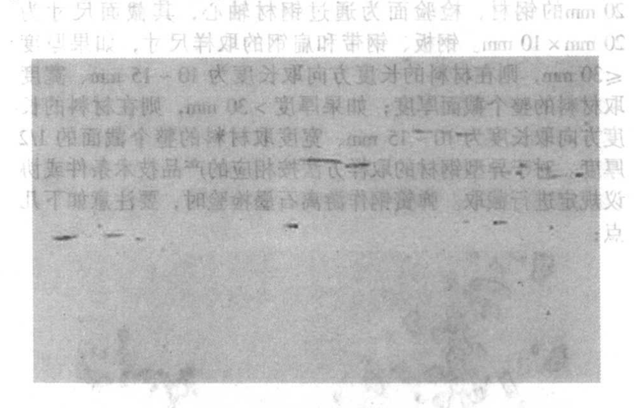


图 7.7-1 硫化物 100×

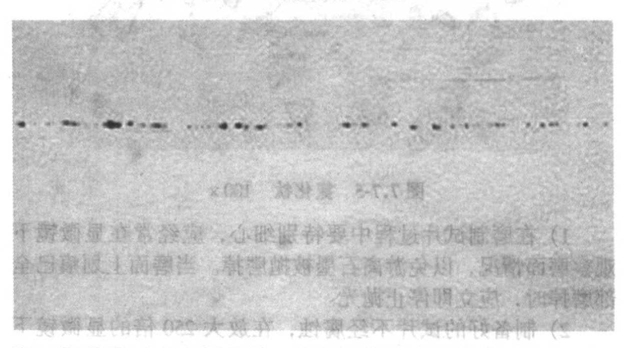


图 7.7-2 氧化铝 100×

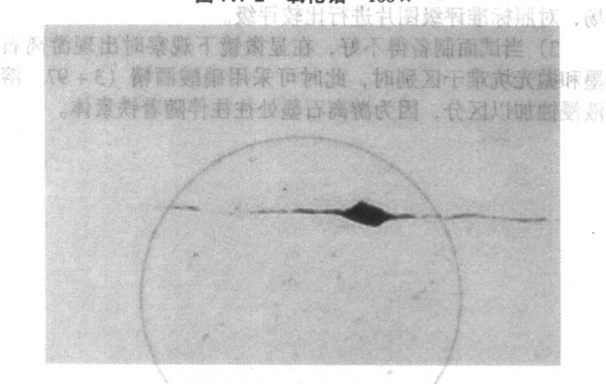


图 7.7-3 硅酸盐 100×

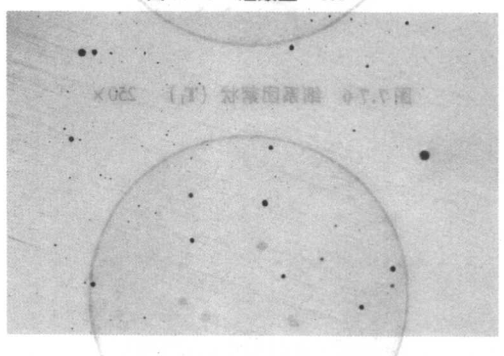


图 7.7-4 球状氧化物 100×

2 弹簧钢的游离石墨化检验

弹簧钢不仅含碳量较高，有些钢种而且还有促使石墨化的硅元素。这类钢经长时退火或多次反复退火可能发生石墨化现象。由于从钢中析出石墨，不仅破坏了金属基体的连续性，而且降低固溶体中的碳含量，从而影响金属的各种性能，例如抗拉强度、屈服强度、淬火硬度及弹簧的疲劳寿命等均有不利的影响。且疲劳裂纹源又往往产生于游离石墨处，所以石墨化是一种缺陷，钢的石墨化愈严重，其对性能的影响程度越加剧。

弹簧钢中的游离石墨，在光学显微镜下，一般呈细小团絮状分散分布最为常见。钢中石墨碳显微评定方法可按 GB/T 13302—1991 标准进行评定，试样应在交货状态的钢材上切取。如有特殊要求可按相应的产品技术条件或协议进行，



检验面为垂直钢材轴线的横截面。

圆钢和方钢的取样方法是取直径或边长小于或等于20 mm的钢材，检验面为整个横截面；直径或边长大于20 mm的钢材，检验面为通过钢材轴心，其截面尺寸为20 mm×10 mm。钢板、钢带和扁钢的取样尺寸，如果厚度≤30 mm，则在材料的长度方向取长度为10～15 mm、宽度取材料的整个截面厚度；如果厚度>30 mm，则在材料的长度方向取长度为10～15 mm、宽度取材料的整个截面的1/2厚度。对于异型钢材的取样方法按相应的产品技术条件或协议规定进行截取。弹簧钢作游离石墨检验时，要注意如下几点：



图 7.7-5 氮化钛 100×

1）在磨制试片过程中要特别细心，应经常在显微镜下观察磨面情况，以免游离石墨被抛磨掉。当磨面上划痕已全部磨掉时，应立即停止抛光。

2）制备好的试片不经腐蚀，在放大250倍的显微镜下进行观察，或在更高倍数下观察，挑选游离石墨最严重的视场，对照标准评级图片进行比较评级。

3）当试面制备得不好，在显微镜下观察时出现游离石墨和抛光坑难于区别时，此时可采用硝酸酒精（3+97）溶液浸蚀加以区分，因为游离石墨处往往伴随着铁素体。

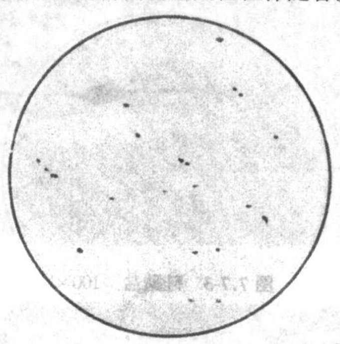


图 7.7-6 细系团絮状（T_1） 250×

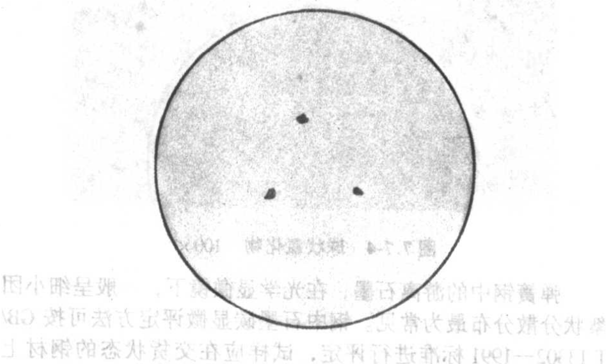


图 7.7-7 粗系团絮状（T2） 250×



图 7.7-8 条片状状（P） 250×

钢中石墨碳的评定方法即面积含量按照标准评级图比较的方法评定。将未经浸蚀的试样检验面置于放大250倍下观察，实际视场直径为0.32 mm，选择石墨碳含量最多的视场与标准评级图比较，按其碳总量相近的级别评定。钢中的石墨碳一般分为二类：团絮状类和条片状类，其中团絮状类石墨碳按直径不同分为粗系和细系两个系列（见表7.7-1）。各系列标准图片均由石墨碳含量递增的4张图片（0.5级、1.0级、1.5级、2.0级）组成，各石墨碳的面积含量（见表7.7-2）。图7.7-6～图7.7-8是典型的团絮装细系列（T_1）、团絮状粗系列（T_2）、条片状类（P）石墨碳照片。

表 7.7-1 石墨类型

石墨碳类型	系列	石墨碳直径/μm	表示符号
团絮状	细系	≤6	T1
	粗系	>6	T2
条片状			P

表 7.7-2 石墨含量及其评定的级别

级别	0.5	1.0	1.5	2.0
团絮状石墨含量（体积分数）/%	0.135	0.270	0.540	1.080
条片状石墨含量（体积分数）/%	0.101	0.202	0.404	0.808

3 弹簧钢表面脱碳层检验

弹簧钢材的表面脱碳，使其疲劳寿命明显降低。这主要由于钢材淬火后，表面脱碳层出现铁素体组织，回火后达不到所要求的力学性能，在交变应力作用下，脱碳层中的铁素体强度较低，容易变形并产生疲劳裂纹，使弹簧过早失效。脱碳层对板簧疲劳寿命的影响较大，随着表面脱碳层深度增加，疲劳寿命也相应降低，所以有必要限定弹簧钢材的脱碳层深度，尤其是对含硅弹簧钢，因为含硅量高表面脱碳敏感性较大，GB/T 1222—1984标准对热轧材和冷拉材的总脱碳层深度均作了明确的规定。

弹簧钢经热处理后，其表面是不应该脱碳的。因为脱碳后的组织性能远较正常组织性能低很多。如果原材料存在脱碳，那么在淬火时，原脱碳层区无法得到强化；如果原材料不存在脱碳现象，但在热处理淬火加热过程中存在脱碳，同样在脱碳层区无法得到淬火强化，图7.7-9是弹簧表面脱碳的典型照片。不论是何种因素钢表面形成的脱碳，均会造成脱碳区硬度降低，导致弹簧在使用过程中容易在脱碳层中萌生疲劳裂纹源。弹簧钢的表面脱碳层测定，可按GB/T224—1987标准进行检验。脱碳现象根据脱碳程度的不同，有部分

脱碳和全脱碳。所谓部分脱碳：是指表面存在与正常部位的组织差异，如表面存在不连续分布的铁素体，这时可在显微镜下从表面测至正常部位组织处的深度为部分脱碳层深度。所谓全脱碳：是指表面存在连续分布的铁素体组织，这时可观察到一小片区域的铁素体，并清晰显示铁素体晶界，同样在显微镜下可测定全脱碳层的深度。弹簧的总脱碳层深度等于部分脱碳层深度加全脱碳层深度。值得注意的是，取脱碳层试样必需取垂直弹簧表面的剖面试样，否则所测数据不正确；另外，试样必需经镶嵌保护磨制，否则表面倒边也要影响脱碳层深度的正确测定。弹簧钢的表面脱碳层测定，也可用显微硬度法进行。脱碳层深度的界线一般可由试样表面测至技术条件规定的硬度值处；或由试样表面测至硬度值平稳处；或由试样表面测至硬度值平稳处的某一百分数处。采用何种测量界限由技术条件或双方协议来确定。

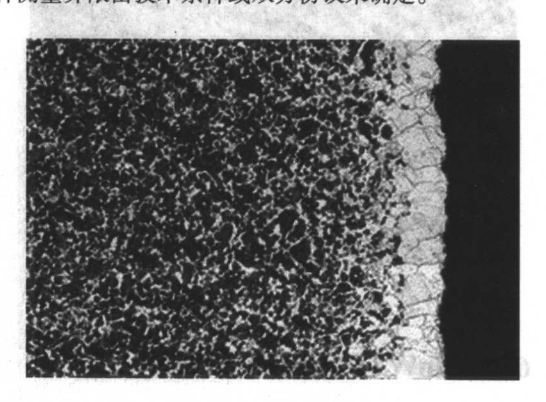


图 7.7-9　60Si2Mn 钢表面脱碳　500×

4　Si-Mn 系弹簧钢组织检验

4.1　Si-Mn 系弹簧钢原材料组织检验

Si-Mn 系弹簧钢原材料一般是正火态或退火态及球化退火态。故其显微组织为片状珠光体 + 少量铁素体（图 7.7-10）；或球状珠光体 + 少量铁素体（图 7.7-11）；如果球化不良可能会出现球状珠光体 + 片状珠光体 + 少量铁素体（图 7.7-12）。

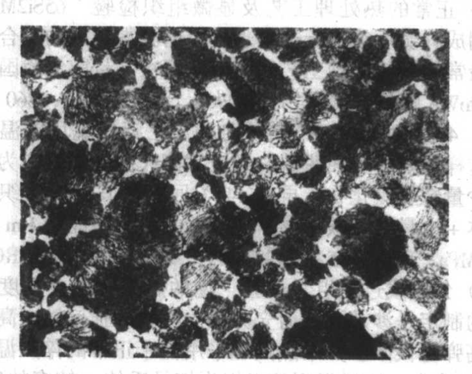


图 7.7-10　60Si2Mn 钢正火组织　500×

4.2　Si-Mn 系弹簧钢淬火组织检验

弹簧钢的奥氏体晶粒大小，直接影响淬火时马氏体组织的粗细。若淬火前的钢呈细晶粒，则其后奥氏体晶粒的大小往往取决于实际淬火工艺。淬火加热温度越高或保温时间越长，则奥氏体晶粒长得越大，淬火后马氏体针片也越粗大。

图 7.7-13 所示的奥氏体晶粒度可通过马氏体针叶的长度粗略估计其晶粒大小（按 GB/T 6394—2002 标准评定）。

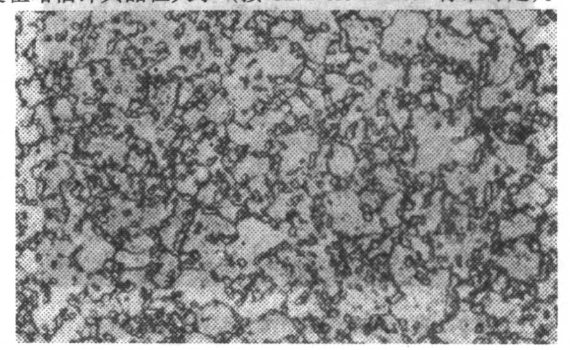


图 7.7-11　60Si2Mn 钢球化组织　500×

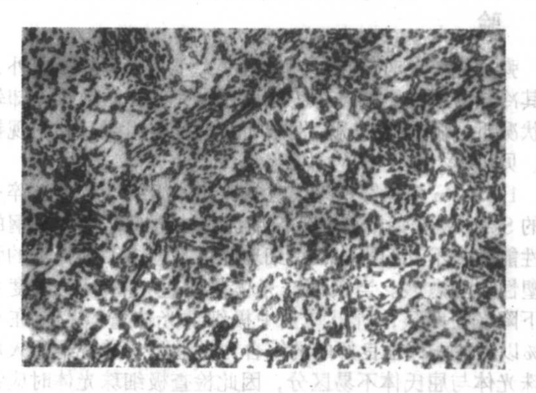


图 7.7-12　60Si2Mn 钢球化不良组织　500×

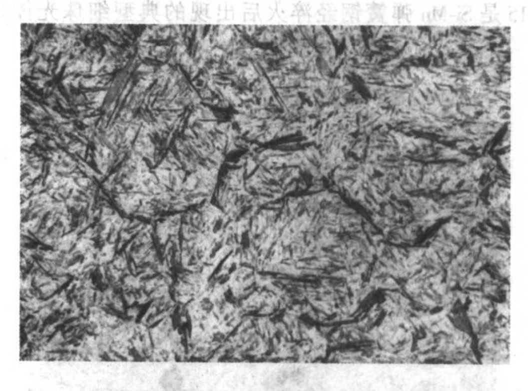


图 7.7-13　60Si2Mn 钢淬火组织　500×

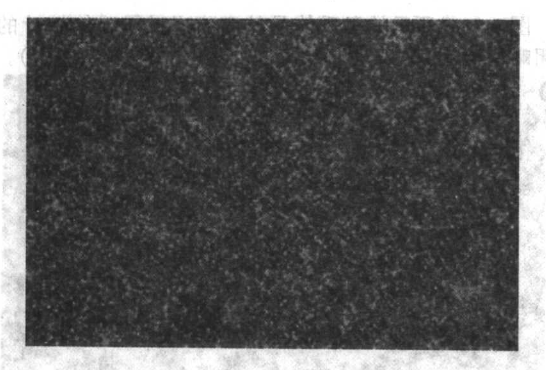
在实际生产中，奥氏体晶粒的长大通常是由于淬火过热引起的，虽经正常回火处理，钢的强度影响不明显，但塑性及韧性大大降低，以致影响弹簧的正常使用。由于弹簧的钢种较多，且直径规格范围较宽；因此检查时可根据实际情况适当掌握马氏体组织的合格界限。根据日常生产经验，当直径为 10 mm 时，硅锰钢弹簧淬火后马氏体组织为细马氏体或较细马氏体，其奥氏体晶粒应细于 5 级，大于 5 级晶粒度的马氏体组织为较粗马氏体或粗大马氏体。

注：检查淬火马氏体时，用硝酸酒精（3 + 97）溶液浸蚀，在 500X 进行观察及评定。

4.3　Si-Mn 系弹簧钢正常淬火后的回火组织检验

Si-Mn 系弹簧钢正常淬火、回火工艺随不同的钢种有不同的热处理工艺。一般淬火温度控制在 Ac_3 +（30 ~ 50℃），回火温度控制在 400 ~ 500℃。以 60Si2Mn 为例，淬火温度在 840 ~ 870℃，淬火剂为油或有机液介质，回火温度在 440 ~ 480℃，经正常淬、回火后的组织为回火托氏体（图 7.7-14）。

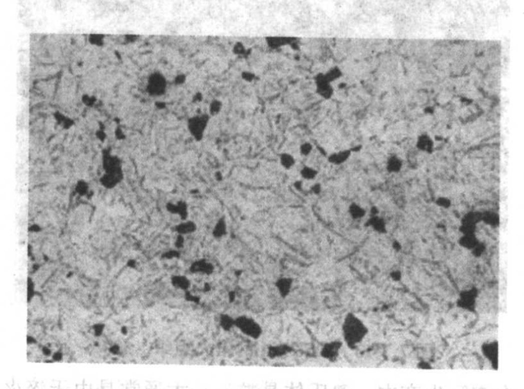



图 7.7-14 60Si2Mn 钢正常淬回火组织 500×

4.4 Si-Mn 系弹簧钢淬火时出现的非马氏体组织检验

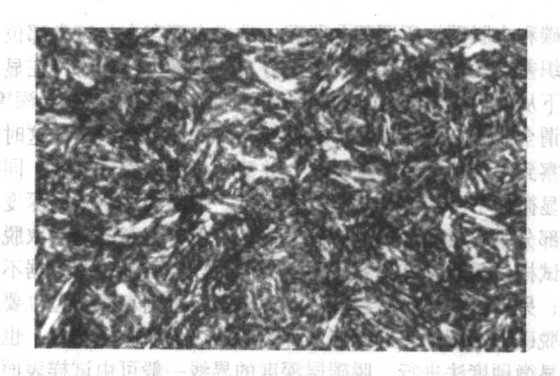
弹簧钢淬火时，除受钢丝截面大小（直径）影响外，还受其冷却介质的影响，对于截面比较大，介质散热冷却较慢的状况下，可能会出现C曲线所示的各类组织。即出现铁素体、贝氏体、甚至珠光体类组织。

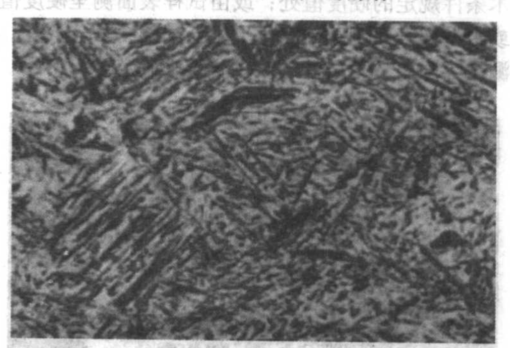
1）Si-Mn 系弹簧钢淬火时的珠光体组织　在经过淬火处理的 Si-Mn 弹簧钢中若出现极细珠光体组织，将会给钢的力学性能带来不利的影响，极细珠光体量愈多，则弹簧的强度及塑性下降愈多。当极细珠光体量超过 15%时，强度及塑性下降极为明显，所以弹簧中极细珠光体量应控制在小于15%以内才能保证良好的的综合力学性能。弹簧经回火后极细珠光体与屈氏体不易区分，因此检查极细珠光体时应在淬火状态用硝酸酒精（3+97）溶液浸蚀，在 200×下观察。图 7.7-15 是 Si-Mn 弹簧钢经淬火后出现的典型细珠光体体组织。


图 7.7-15 60Si2Mn 钢马氏体+珠光体 500×

2）Si-Mn 系弹簧钢淬火时的铁素体组织　在淬火、回火后的 Si-Mn 弹簧钢中易存在残留铁素体尤其是直径较大的弹簧，越往中心其铁素体量越多。残留铁素体量的增多会使钢的强度和塑性都下降，特别是强度下降较多，且还易使弹簧在使用中产生塑性变形。所以对残留铁素体应加以控制，钢中的残留铁素体量越少越好。图 7.7-16 是弹簧钢经淬火及中温回火后出现的残留铁素体组织。

3）Si-Mn 系弹簧钢淬火时的贝氏体组织　在淬火-回火后的 Si-Mn 弹簧钢中，有时往往容易出现上贝氏体。如果上贝氏体的数量过多会使力学性能变坏，尤其是强度降低较多。对于直径大于 10 mm 的弹簧钢，上贝氏体的尽量少。图 7.7-17 是 Si-Mn 弹簧钢经淬火及中温回火后出现的典型上贝氏体组织。检查弹簧钢中的非马氏体组织时用硝酸酒精(3+97)溶液浸蚀，在 500×下进行观察。


图 7.7-16 60Si2Mn 钢马氏体+铁素体 500×


图 7.7-17 60Si2Mn 钢马氏体+贝氏体 500×

5 65Si2MnWA 弹簧钢金相检验

5.1 65Si2MnWA 弹簧钢的原材料组织检验

65Si2MnWA 钢原材料一般是球化状态或热轧状态，故其显微组织应是球粒状珠光体或片状珠光体+极少量的粒状碳化物。根据弹簧的成形工艺，选择原材料是热轧态还是球化态。如果弹簧是冷缠绕成形的，应选球化态的原材料，因为球粒状珠光体在室温时的塑性变形能力较片状珠光体要好。如果弹簧是热缠绕成形的，这时可选热轧态也可选球化态原材料。

5.2 65Si2MnWA 弹簧钢的热处理组织检验

1）正常的热处理工艺及显微组织检验　65Si2MnWA 钢丝绕制成弹簧后须进行热处理，以期获得较好的综合力学性能。最常用的热处理工艺是淬火+回火。目前，我国工厂中 65Si2MnWA 螺旋弹簧常用的淬火、回火工艺是，860～900℃油淬+ 440℃回火水冷。淬火加热方法通常是用中温盐炉加热，这样能防止表面脱碳。经正常淬火后的组织应为细马氏体+少量粒状碳化物；再经 440℃回火后其显微组织为回火托氏体+少量粒状碳化物。此时钢的力学性能为 Rm 1 860～1 890 MPa、Rel 1 755～1 793 MPa、A8.7～9%、48HRC。

2）欠热或过热组织检验　钢的热处理淬火温度及保温时间的制定是涉及到如何充分发挥材料的强韧性、高的屈强比和高弹性极限。如果热处理采用低于正常的淬火温度，如 820℃油淬火，这时得到的组织为细马氏体+较多的碳化物，由于淬火温度偏低，碳化物溶解到奥氏体中的量较少，即奥氏体合金化不够，致使淬火后基体强度不够，影响弹簧的弹性变形能力。故 440℃回火后的组织为回火托氏体+较多碳化物。如果采用高于正常的淬火温度热处理，如 1 070℃油淬火，这时得到的组织为粗大马氏体+微量碳化物，由于淬火温度偏高，碳化物绝大部分溶解到奥氏体的内，致使奥氏体晶粒讯速长大，即使淬火后再经正常回火，但材料的塑性和韧性仍很低，弹簧在使用过程中很容易发生脆断。



6 Cr-V弹簧钢的组织检验

6.1 Cr-V弹簧钢的原组织检验

Cr-V弹簧钢原材料的供货态一般是经球化处理，即基体组织为球粒状珠光体+铁素体。有时也有例外，供货状态是热轧的正火态，即片状珠光体+铁素体。原材料的热处理状态将直接影响到材料在下一步热处理淬火时的温度。如果原材料是球化态，在热处理淬火时温度可适当低些，这样可以保证细奥氏体晶粒，对于防止材料脆化，提高材料的强韧性有一定的帮助。如果原材料是热轧态，在热处理淬火时，其淬火温度必定要比球化态高些，因为片状珠光体的奥氏体化进程要慢些，故淬火温度高些，所得的淬火奥氏体晶粒粗大，材料脆性增大，这样降低了材料的强韧性。故检验原材料的组织是关系到下一步热处理工艺的制定，及预测热处理后的材料性能。

6.2 Cr-V弹簧钢热处理后的组织检验

1) Cr-V弹簧钢正常热处理后的组织检验　通常Cr-V钢的热处理规范是：860～920℃淬油。380～420℃回火（水冷）。如果原材料状态是球化态则淬火温度可取下限，淬火后再经正常回火其显微组织为回火托氏体+极少量粒状碳化物。

2) Cr-V弹簧钢欠热或过热处理后的组织检验　如果热处理淬火温度偏低，材料的奥氏体化不充分或奥氏体不均匀，奥氏体中熔入的碳及合金元素较少，淬火后的强度无法充分体现，即使通过正常回火，其组织为回火托氏体+较多残存的点球状碳化物。如果淬火温度偏高，即高于正常的淬火上限温度，碳化物及其它合金元素全部熔解到奥氏体内，奥氏体晶粒将快速长大，材料的强度是提高了，但材料的韧性则大大下降，即使再经正常的回火，在显微镜下观察到组织为保留粗大马氏体位相的回火托氏体，这种组织的弹簧在使用过程中极容易产生脆断。

7 淬铅弹簧钢丝的组织检验

7.1 淬铅弹簧钢丝组织的强化特点

淬铅钢丝一般是指直径小于8 mm的等温铅浴淬火处理后再经冷拉变形的钢丝。等温淬铅处理是将丝坯（已经冷拉到一定直径的钢丝）加热到奥氏体状态，然后通过420～550℃的铅浴或盐浴，使奥氏体等温分解得到细珠光体组织。等温淬铅处理后的丝坯还要经过85%～90%的冷拔，使得淬铅钢丝具有很高的抗拉强度，如当直径小于2 mm的钢丝，其抗拉强度最高可达3 000 MPa，但韧性和塑性略有下降。淬铅钢丝的强化因素有三个。第一，等温淬火后丝坯得到的是细珠光体组织，这种组织与退火、正火组织相比较，由于细珠光体中的渗碳体片更为细密而提高了材料的强度。第二，冷变形强化提高钢丝的强度，其原因是：位错密度随冷变形度量的加大而增加，位错间的交互作用加剧，位错相互缠结阻碍了位错运动，故提高了材料的强度。第三，细珠光体中的片状渗碳体在冷拉过程中被破粹成细粒状渗碳体，并沿冷拉变形方向呈带状分布，与冷拉前相比，提高了钢丝冷拉变形方向的抗拉强度。由于淬铅钢丝具有高的抗拉强度，所以很适宜用来制造弹簧。常用的淬铅钢丝有$\omega_C=0.6\%\sim1.0\%$碳的高碳钢丝和65Mn、50CrVA、70Si2Cr等合金钢丝。采用这类材料制造的弹簧，往往是冷缠成型，然后进行去应力回火（经200～300℃）处理，经过这种工艺处理的钢丝其抗拉强度并无太大变化，但钢丝的延性和韧性提高了许多，还显著提高了钢丝的弹性极限。去应力回火后的成型弹簧如再经修正，则还须重新进行一次去应力回火。应当注意，当直径较大时如ϕ6 mm的淬铅钢丝的强度未必比一般淬火、回火钢丝性能好。因为直径较大时，钢丝表面和心部的冷变形量不同，导致钢丝的不同截面其强化效果也不同，并且材料内的应力分布也不均匀，故很容易在使用过程中产生断裂。

7.2 淬铅后的弹簧钢丝组织检验

经淬铅处理后的冷拉钢丝，不论碳素钢、还是合金钢，其细珠光体在冷拉后沿形变方向呈纤维状分布，渗碳体片亦被破碎成粒状沿形变方向分布，故其强化效果非常明显，弹性极限和屈强比均较高。图7.7-18是ϕ2.8 mm的65Mn淬铅钢丝冷缠成形后，再经280℃去应力回火的纵向截面组织，从照片看出晶界已模糊不清，珠光体及少量的铁素体完全按形变方向呈纤维状分布。

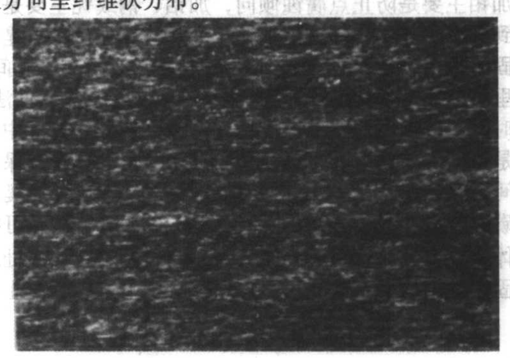


图7.7-18　65Mn钢形变细珠光体　500×

8 特殊弹簧钢丝的组织检验

在石油化工、仪器仪表、原子能、汽车、机械、特别是医疗、食品、电子等工业领域对弹簧钢的需求量在增加，并向高可靠性和长寿命等方向发展，所以也要求弹簧钢的强度、疲劳性能等不断提高，所用的弹簧一般采用特殊钢丝制成，考虑到弹簧使用场合的各种因素：除了受工作应力外，还要受环境影响，如腐蚀、温度等影响，故一般采用不锈钢丝制造。根据其用途及使用场合，可分为奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、沉淀硬化不锈钢等。

8.1 奥氏体不锈钢的固溶处理及其组织

奥氏体不锈钢适用于耐腐蚀性环境的弹簧。这类钢主要是铬-镍型不锈钢，材料中的碳含量很低，只有$\omega_C=0.07\%\sim0.15\%$。但含有$\omega_{Cr}=17\%\sim19\%$的铬，铬能有效地提高钢的电极电位，同时还能够在弹簧的外表面形成一层致密的氧化膜，故这类钢有良好的抗腐蚀性能。材料中镍含量$\omega_{Ni}=8\%\sim11\%$，其目点是材料得到单一的奥氏体组织，能更有效地提高钢的耐腐蚀性能。有时这类钢中加入微量的钛，使得材料细化晶粒和抗晶界腐蚀倾向。奥氏体不锈钢原材料在作成弹簧钢丝前，必须进行固溶处理，即原材料加热到1 000～1 050℃，待材料中的碳化物溶解到奥氏体内，然后在水中快冷，防止碳化物沿晶界析出，以提防晶界腐蚀倾向。随后钢丝再经冷拉形变强化。一般经冷拉后的奥氏体不锈钢丝其强度可达1 400～2 000 MPa。弹簧冷缠成形后，需要作去应力回火处理，回火温度一般控制在360～440℃，因为440℃以下不会产生再结晶，所以强度不会降低很多。

8.2 马氏体不锈钢的热处理及其组织

马氏体不锈钢适用于满足一定的强度和一定的腐蚀环境，即二者兼顾。这类不锈钢主要有Cr13系列马氏体不锈



钢，根据弹簧的工作状况及使用场合可选 1Cr13 ~ 4C13；对于要求弹簧强度不太高的情况，可选 1Cr13 牌号；对于强度要求比较高的状况，可选 3Cr13 或 4Cr13 牌号。这类钢丝的特点是利用加铬提高材料的耐腐蚀电位；并且钢中含有一定量的碳，可进行热处理强化。热处理的淬火温度一般在 1000℃左右，回火温度在 500℃左右。其综合力学性能较好，即有一定的强度又有一定的韧性。经冷缠成形后的弹簧，需要作去应力回火处理，去应力温度一般控制在调质时的回火温度以下。

8.3 沉淀硬化不锈钢的热处理特点

沉淀硬化不锈钢的特点是强度高、热强性强，适用于在一定温度下工作的弹簧。这类钢含有沉淀硬化的元素，如 Al、Nb、Cu。主要牌号有 0Cr17Ni7Al 或 0Cr17Ni7Mo2Al 等。钢中加钼主要是防止点腐蚀倾向，加铝、铜或铌主要是在钢中得到含有这些元素的沉淀硬化相。它的热处理特点是必须经过固溶处理，将材料加热到约 1 050℃，保温一段时间后，在水里快速冷却。然后进行调整处理，调整处理的方法有：中间时效法、高温调整及深冷处理法和冷变形法等。中间时效法是指固溶处理后的不锈钢再加热到 760℃左右，保温一段时间，钢中 M23C6 碳化物自奥氏体析出，降低了奥氏体内的碳和合金元素量，使得 M_s 点提高到室温，这样可得到马氏体 + 铁素体 + 残留奥氏体组织。高温调整及深冷处理法是指固溶处理后的不锈钢，再加热到 950℃左右，保温一段时间后空冷到室温便可得到一定数量的马氏体；之后采用深冷法将钢在 M_s ~ M_f 点进行冷却，以便获得更多的马氏体。冷变形法是指固溶处理后的不锈钢，经过冷变形处理得到马氏体。将经过固溶处理和调正处理的不锈钢，必需要进行时效处理，在时效过程中沉淀出金属间化合物，使得钢得到时效硬化作用。时效处理温度一般在 400 ~ 500℃，在这个温度区间加热，还有利于残留奥氏体转变为马氏体。用沉淀硬化不锈钢丝缠绕的弹簧，也要进行去应力定形处理，处理的温度一般不超过时效温度。这样才能保证发挥材料的性能。

8.4 特殊弹簧钢丝热处理后的组织检验

特殊弹簧钢丝属不锈钢，故其耐腐蚀性要比结构钢强很多，用一般的化学试剂浸蚀不出钢丝的组织，表 7.7-3 中的的浸蚀剂是显示特殊弹簧钢丝的专用试剂。

表 7.7-3 常用不锈弹簧钢的浸蚀试剂

试剂名称	试剂成分	用法	用途
氯化高铁盐酸水溶液	氯化高铁 5 g 盐酸 50 mL、酒精 100 mL	室温浸蚀或擦蚀 15 ~ 60 s	奥氏体不锈钢、马氏体不锈钢、沉淀硬化不锈钢
硫酸铜盐酸水溶液	硫酸铜 4 g 盐酸 20 mL、水 20 mL	室温浸蚀 15 ~ 45 s	奥氏体不锈钢
王水	盐酸 100 mL、硝酸 30 mL	室温浸蚀数 s	奥氏体不锈钢

编写：龚应时（上海材料研究所）



第8章 不锈钢、耐热钢及高温合金的金相检验

1 不锈钢

不锈钢通常是指在大气、水、酸、碱和盐等溶液，或其他腐蚀介质中具有高度化学稳定性的合金钢的总称。所谓“不锈”只是相对含义，一般来讲，耐大气、蒸汽和水等弱介质腐蚀的钢称为不锈钢，而将其中耐酸、碱和盐等浸蚀性强的介质腐蚀的钢为耐酸（蚀）钢。广义的不锈钢也包括不锈耐热钢，即具有较好的抗高温氧化性能（和高温强度）的不锈钢。

1.1 分类

1）按金相组织分类 按照国家标准 GB/T 13304—1991《钢的分类》以及国际上通用的分类方法是按钢的金相组织划分，根据不锈钢金相组织的不同，将不锈钢划分为5类，即铁素体不锈钢、马氏体不锈钢、奥氏体不锈钢、奥氏体-铁素体双相不锈钢和沉淀硬化不锈钢等。

2）按钢中合金元素分类 按照合金元素的种类不同，分为铬系不锈钢、铬镍系不锈钢、铬镍钼系不锈钢、铬锰镍（氮）系不锈钢等数种。近些年来，又开发出了高纯铁素体不锈钢、超低碳奥氏体不锈钢等新钢种。

3）按钢的性能分类 不锈钢的用途很广，按各种不锈钢的使用特性可以分为耐硝酸不锈钢、耐硫酸不锈钢、耐点蚀不锈钢、耐应力腐蚀不锈钢、低温不锈钢、高强度不锈钢、易切削不锈钢等。

1.2 不锈钢中的常见相

不锈钢中除了铁素体、奥氏体、马氏体及 $M_{23}C_6$、M_7C_3 等常见组织和相以外，由于大量合金元素的加入而改变了其相变特性，会出现了一些特定的组织相。

（1）δ铁素体

δ铁素体是不锈钢中较易出现的一种相。δ铁素体也叫高温铁素体，以区别于低温 α 铁素体。δ铁素体是体心立方晶格，但晶格常数与 α 铁素体不同，并表现出较高的脆性。由于合金元素的作用，δ铁素体从高温快冷时可保持到室温。δ铁素体易引发点腐蚀，在加工过程中易引发裂纹。δ铁素体是在高温区域形成的相，一般称为δ铁素体或高温铁素体。这种相主要是由于加热温度过高、高温中停留过久、化学成分的波动或形成铁素体与奥氏体的元素达不到平衡等原因形成的。

不锈钢中出现大量的δ铁素体冲击韧性将会显著地降低。冲击韧性降低的原因，一般认为铁素体增多，冷脆性转折温度移向高温方面及铁素体呈网络状破坏了基体金属的连续性等。

含铬量的质量分数为13%的 1Cr13 和 2Cr13 钢一般在 1 000℃温度中进行加热淬火，当温度超过 1 000℃后钢的晶粒长大，过热淬火容易产生高温δ铁素体，大量的δ铁素体无论对钢的力学性能还是耐腐蚀性能都有明显的降低作用，且一旦出现高温δ铁素体很难通过用热处理加以消除。图 7.8-1 为 1Cr13 钢 1 100℃淬油，300℃回火，氯化高铁盐酸水溶液浸蚀，组织为马氏体和白色δ铁素体，铁素体呈带状分布，马氏体十分粗大为过热组织。

18-8 型奥氏体钢固溶处理的温度不宜过高，温度过高会析出高温铁素体铸态 1Cr18Ni9Ti 钢，由于铸态成分的偏析较大，所以铸态 1Cr18Ni9Ti 不锈钢奥氏体基体上分布的岛条状δ铁素体，见图 7.8-2。1Cr18Ni9Ti 不锈钢在热轧空冷和高温加热后缓冷下，都会出现δ铁素体组织，铁素体一般沿纵向变形方向分布，经硝酸盐酸溶液浸蚀，δ铁素体呈白色，并有明显的轮廓。



图 7.8-1 1Cr13 钢 1 100℃淬油 300℃回火组织 500×

不锈钢中δ铁素体对不锈钢性能的影响与其含量及分布有关。因此在某些不锈钢的金相检验中，对δ铁素体的含量测定作为质量控制指标之一。测定δ铁素体含量的测定方法如下。

1）金相法 比较直观，在定量的同时，还可知δ铁素体的形态及分布。可根据标准的图片进行比较，还可用图像分析软件进行测定，注意浸蚀时不要显示奥氏体晶界，否则定量结果可能偏高。

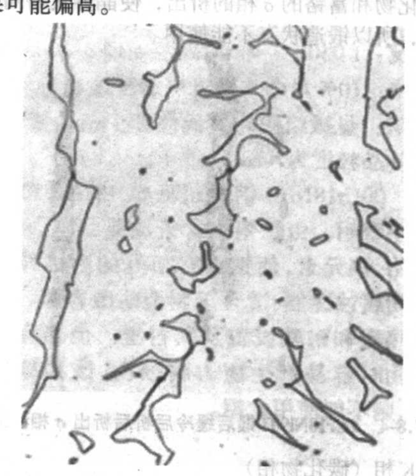


图 7.8-2 铸态 1Cr18Ni9Ti 不锈钢组织 100×

2）图表计算法 在化学成分已知时，可以根据 Schaeffler 组织图、DeLong 组织图和 WRC-92 组织图，查出δ铁素体的含量；

3）磁性法 有两种，一是磁称法，二是铁素体指示仪，用已知δ铁素体含量的一系列标准样品与待测试样同时进行对比测定。

4）X 光法等。

（2）σ相

σ相是一种 Fe、Cr 原子比例相等的 Fe-Cr 金属间化合物，



其分子式近似可用 FeCr 表示，晶体结构为正方晶系，硬而脆（硬度一般为 68HRC）。σ 相是在一定成分和一定温度范围内形成，其形成的温度与成分范围见图 7.8-3。

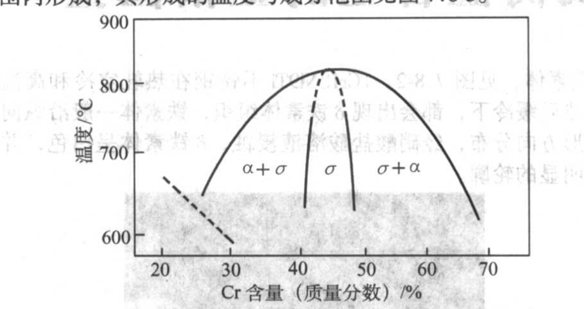


图 7.8-3 Fe-Cr 合金中 σ 相的形成范围

σ 相一般在 600～800℃温度范围内长时间时效时析出，较高的含铬量的质量分数（25%～76%）及 δ 铁素体的存在均会促进 σ 相的析出。在高铬和镍铬不锈钢中，含铬越高，易形成 σ 相，Si、P 加速 σ 相的形成；Mo、W、V、Ti、Nb 等促进 σ 相的形成；从奥氏体中形成 σ 相较慢，从 δ 铁素体转变为 σ 相较容易；冷加工加速 σ 相的形成；预先热处理对 σ 相形成有影响。

σ 相沿晶界分布，钢的塑性显著下降，分散分布对韧性危害较小，并有一定的强化作用。σ 相增加钢的缺口敏感性，对强度、硬度影响不大，对高温冲击韧性影响显著。σ 相显著地降低钢的塑性、韧性、抗氧化性、耐晶界腐蚀性能，助长热疲劳的产生。σ 相形成后，使基体贫铬（或钼、钨）因此降低了基体抗蚀性，并削弱了固溶强化的效果。

图 7.8-4 为 1Cr18Ni9Ti 锻后缓冷，用 20 g 铁氰化钾、20 g 氢氧化钾，100 mL 水溶液，1.5 V，电解；图中灰色条状为 σ 相。1Cr18Ni9Ti 锻后缓冷或空冷经过 600～900℃的温度区域铁素体分解析出 σ 相，同时奥氏体也析出铬的碳化物。由于高铬的碳化物和富铬的 σ 相的析出，使晶界贫铬而容易引起晶间腐蚀，所以锻造状态不能使用。

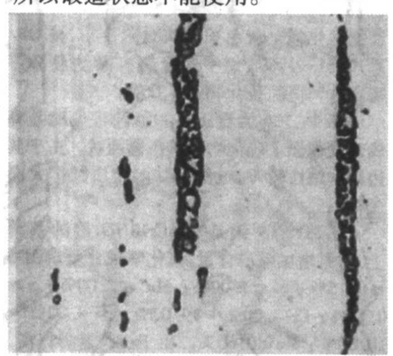


图 7.8-4 1Cr18Ni9Ti 锻后缓冷后析后析出 σ 相 500×

（3）K 相（碳化物相）

碳化物相是不锈钢中的一个基本组成相，可分为 MC、M_6C、$M_{23}C_6$、M_7C_3 几种类型，它与钢中的含碳量与合金元素有关。

1）MC 型碳化物　钢在凝固过程中，碳与亲和力较大的钽、铌、钛、钒结合，形成 TaC、NbC、TiC、VC 碳化物。该类碳化物分布在晶界上起到强化作用，阻止晶粒长大，抑制 $(Cr、Fe)_{23}C_6$ 碳化物的形成，提高不锈钢的抗腐蚀性能。

2）$M_{23}C_6$、M_7C_3 碳化物　$M_{23}C_6$、M_7C_3 型碳化物是一种富铬的碳化物，$M_{23}C_6$ 碳化物具有面心立方结构，M_7C_3 碳化物是三角晶系。这种碳化物大多存在含铬量高的钢中。

3）MC_6 型碳化物　是一种二元碳化物，具有面心立方结构，一般在含铬量高，并且有钨、钼时，才会形成该类碳化物，以颗粒状析出于晶界，与 $M_{23}C_6$ 型一起，起着强化晶界和提高持久寿命的作用。

此外，在含氮及双相不锈钢中还会出现 Cr_2N、CrN 等氮化物和 χ（$Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$）、R（Fe-Cr-Mo）、π（$Fe_7Mo_{13}N_4$）、τ 等金属间化合物相。

1.3 热处理及金相组织

对于不锈钢来说热处理的目的，不仅仅是为了改善物理性能，而且可以恢复在制造过程中被影响了的耐蚀、耐酸性，所以不锈钢的热处理的好坏，对制件的质量起决定性的作用。

（1）铁素体不锈钢

铁素体不锈钢含铬 ω_{Cr} = 11%～30%，尚可含少量钼、铌、钛，低碳，基本上不含镍，强度较高，耐氯化物应力腐蚀、点蚀、缝隙腐蚀等性能优良，但对晶界腐蚀敏感，低温韧性较差。主要钢号有 0Cr13Al、1Cr17、1Cr17Mo、00Cr27Mo、00Cr30Mo2 等。这类钢经 900℃加热保温并空冷后的显微组织为：铁素体及沿轧制方向分布的碳化物，见图 7.8-5；经 1 200℃加热并水淬后的显微组织为 δ 铁素体 + 低碳马氏体，见图 7.8-6。一般含碳量低、含铬量偏高时（如 00Cr27Mo 钢），钢的显微组织为铁素体。若含碳量较高、含铬量处于下限时（如 1Cr17 钢），钢中会出现珠光体组织，故淬火后会出现低碳马氏体。钼、钛等元素加入铁素体不锈钢中不改变其铁素体组织，但会生成 MoC、Mo_3C、TiC 等碳化物，经淬火后固溶于铁素体中，强化钢的力学性能和抗蚀能力。铁素体不锈钢加热不发生相变，故不能通过相变热处理来改善钢的性能；有强磁性，耐蚀性低于奥氏体不锈钢，冷加工成形和焊接工艺性较差，具有三种脆性倾向：475℃脆性、相析出脆和高温脆性。

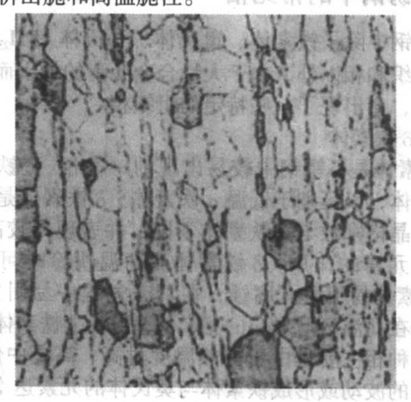


图 7.8-5 铁素体及沿轧制方向分布的碳化物 500×

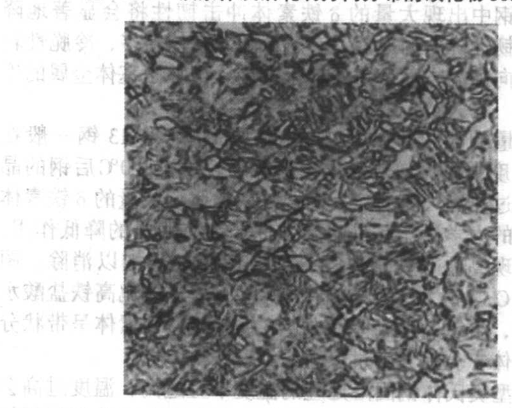


图 7.8-6 δ 铁素体 + 低碳马氏体 500×



1）475℃脆性 铁素体不锈钢在 400～550℃温度范围内长时间加热会显著降低钢的耐蚀性，并出现脆化，即所谓 475℃脆性。研究表明，这是富铬铁素体内相变的结果。

2）σ 相的析出 铁素体不锈钢在 600～800℃温度范围内长时间加热，则会因为析出 σ 相而降低钢的塑性和韧性。

3）高温脆性 在 900℃以上加热时，伴随着晶粒粗化而带来脆性，即高温脆性，经深冲、弯曲等冷加工后，容易产生粗糙表面和裂纹，耐晶间腐蚀性严重下降。

（2）马氏体不锈钢

马氏体不锈钢在高温状态的组织为奥氏体，经过淬火后，奥氏体转变为马氏体，故称其为马氏体不锈钢。马氏体不锈钢最常见的是 Cr13 型不锈钢，即含 Cr 量的质量分数为 12%～14%，含 C 量的质量分数为 0.1%～0.4%，国家标准 GB/T1220—1992 中属于该合金系列的牌号有 1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr13，此外还有一个牌号的合金 9 Cr18。高的含铬量使钢具有良好的抗氧化性和耐腐蚀性能，铬大部分固溶到铁素体内，提高了钢的强度，同时在钢的表面形成了致密的耐蚀氧化膜。碳的作用是使钢热处理后强化，但 C 和 Cr 易形成碳化物 $Cr_{23}C_6$，降低钢的耐蚀性。含碳量较高，淬火后组织为马氏体；有较高的强度、硬度、耐磨性，切削加工性能较好，但焊接性能差，有回火脆性倾向。

马氏体型不锈钢，在淬火状态时耐蚀性最好，其次是淬火回火的调质件，而退火件耐蚀性最差。作为结构钢时，应在调质状态使用；作为工具钢时，则在淬火状态使用。很少在退火状态使用。

1）退火组织 马氏体不锈钢退火后的组织为铁素体与碳化物，碳化物沿铁素体晶界呈网状分布，这时钢的强度和耐蚀性都很差。因此要经过调质处理，图 7.8-7 为 3Cr13 钢原材料退火状态，用氯化铁盐酸水溶液浸蚀，组织为点状和球状珠光体及沿晶界呈断续分布的二次碳化物。退火状态的 3Cri3 钢力学性能较差，耐腐蚀性能也不佳，这是由于大量的铬和碳形成 $(Cr、Fe)_{23}C_6$，使基体贫铬的缘故。所以 3Cr13 钢一般不以退火状态使用，而以淬火回火状态使用。

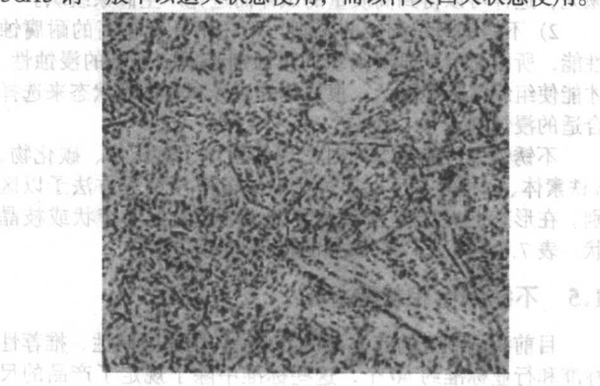


图 7.8-7 3Cri3 钢原材料退火状态 500×

2）淬火组织 Cr13 型钢在 850℃以上温度加热时，即进入奥氏体区，碳化物 $Cr_{23}C_6$ 完全溶解的温度是 1 050℃，而当温度高于 1 150℃时，钢中将出现 δ 铁素体。因此 1Cr13、2Cr13 钢的淬火温度为 1 000～1 050℃，淬火后，1Cr13 钢的组织为马氏体＋少量 δ 铁素体，2Cr13 钢的淬火组织为针状马氏体；3Cr13、4Cr13 钢由于含碳量较高，钢中的碳化物较多，加热时可以阻止奥氏体晶粒长大，所以其淬火温度可以提高至为 1 050～1 100℃，使钢中的碳化物更多地溶入奥氏体中。淬火后的组织为马氏体＋碳化物＋少量残留奥氏体。

3）回火组织 含碳量低的马氏体不锈钢回火组织变化和结构钢相同，低温回火得到回火马氏体，高温回火得到回火索氏体。一般 1Cr13、2Cr13 钢为获得较好的力学性能，采用 600～750℃高温回火，得到回火索氏体。3Cr13、4Cr13 钢为得到较高的硬度、耐磨性及耐蚀性，采用 200～250℃低温回火，得到回火马氏体及细颗粒碳化物，见图 7.8-8。

马氏体不锈钢有回火脆性，所以回火时冷却速度和回火温度必须选择适当。



图 7.8-8 4Cr13 钢 200～250℃低温回火 500×

（3）奥氏体不锈钢

此类钢中一般含铬 $\omega_{Cr}=16\%\sim25\%$，含镍 $\omega_{Ni}=7\%\sim20\%$，经所有的热处理后，在室温下均得到奥氏体组织，故称为奥氏体不锈钢。常见的不锈钢有 304、316。前者也称 18-8 不锈钢，典型成分为 18% Cr-8% Ni，牌号有 0Cr18Ni9、2Cr18Ni9、1Cr18Ni9、1Cr18Ni9Ti；316 不锈钢在 304 不锈钢的基础上适当提高镍的含量，再增加钼以提高抗点蚀能力。为提高合金的耐晶界腐蚀性能，通过降低合金中的含碳量，得到了超低碳不锈钢，如 304L，316L 等。

不锈钢的常用热处理工艺有：消除应力处理，固溶处理，敏化处理，稳定化处理和消除 σ 相处理。

1）消除应力处理 消除应力处理分为高温和低温两种。低温除应力处理是为了消除冷加工和焊接引起的内应力，处理温度范围为 300～350℃，不应超过 450℃，以免析出 $Cr_{23}C_6$ 碳化物造成基体贫铬，引起晶界腐蚀。高温除应力处理一般在 800℃以上；对于不含稳定碳化物元素的 18-8 不锈钢，加热后应快速冷却，以快速通过析出碳化物的温度区间，防止出现晶界腐蚀。对于含有稳定碳化物元素的钢，这一处理常与稳定化处理一起进行。

2）固溶处理 将奥氏体不锈钢加热至高温，使碳化物得到充分溶解，然后迅速冷却，得到单一奥氏体组织的一种热处理。碳在镍铬奥氏体中的固溶度极小，当 18-8 型不锈钢中的含碳量较高时，组织中便会析出碳化物，从而减少奥氏体中的含铬量，降低钢的耐蚀性。因此通过将奥氏体不锈钢加热至 1 050～1 100℃，使碳化物溶于奥氏体之中，经水中冷却，可以得到含有过饱和碳的单一奥氏体组织。固溶处理的温度不宜过高或过低。过低不能使碳化物迅速充分地溶于奥氏体中；温度过高则导致奥氏体晶粒的长大，恶化加工成形性能、冲击韧性、增加晶界腐蚀倾向，同时还会析出高温铁素体。

3）敏化处理 经固溶处理的奥氏体不锈钢，再在 500～850℃加热，铬将从过饱和的固溶体中以碳化物的形式析出，在碳化物的周围地区形成贫铬区，从而造成奥氏体不锈钢的晶界腐蚀敏感性，这样的处理叫敏化处理，这种状态就叫敏化。敏化处理的目的是为了评价奥氏体不锈钢的晶界腐蚀倾向。具体方法可参照标准 GB/T 4334。

4）稳定化处理 18-8 型不锈钢加入钛或铌，是为了消除晶间腐蚀，钛和铌与碳的亲和力比铬大，把它们加入不锈钢中，碳优先与它们结合形成 TiC、NbC，从而使钢中的碳不再与铬生成 $Cr_{23}C_6$，也就不再引起晶界贫铬，起到抑制晶



界腐蚀的作用。但由于钢中铬的含量比钛、铌的含量多，且钛、铌的扩散速度很慢，因此一般固溶处理后总要生成一部分 $Cr_{23}C_6$。为此，需将加入钛或铌的不锈钢加热至 850～900℃进行稳定化处理。在此温度范围内，$Cr_{23}C_6$ 将溶解，而 TiC、NbC 仍然稳定，从而使钢中不再含有 $Cr_{23}C_6$，由此提高合金的抗晶界腐蚀能力。

5）消除 σ 相的热处理　18-8 型不锈钢在铸造、焊接、热处理过程中可能会产生 σ 相，使钢的 A_k 值下降，由于 σ 相析出引起的脆性可通过 820℃以上的加热或固溶处理消除。

（4）双相不锈钢

在 18-8 型不锈钢的基础上，提高含铬量或加入其他铁素体形成元素，当不锈钢中 δ 铁素体含量很高而接近奥氏体含量时，称为奥氏体-铁素体双相不锈钢。由于双相不锈钢中同时存在 γ 和 δ 两相，因此它与单纯的奥氏体不锈钢或铁素体不锈钢相比，在组织和性能上具有更大的特点。双相组织；有磁性，耐腐蚀性好，比铁素体钢韧性好，比奥氏体钢的强度高，但塑性及冷变形性较奥氏体钢差，具有铁素体钢的某些脆性。

双相不锈钢的晶间腐蚀倾向比奥氏体小，这是由于此类钢在敏化温度范围（500～750℃）加热，$Cr_{23}C_6$ 未在奥氏体晶界析出，而先在 δ 铁素体内析出，晶界不致于造成严重的贫铬现象。双相不锈钢的抗应力腐蚀能力也高于奥氏体，由于两相都有足够的的合金化，在许多介质中能达到钝化状态，故有较好的耐蚀性能。

这类钢一般在固溶处理（950～1 000℃）状态使用，其金相组织是：在 δ 铁素体基体上分布有小岛状的奥氏体，δ 铁素体数量的体积分数约占 50～70%。图 7.8-9 为 0Cr25Ni6M03CuN（双相不锈钢），1 038℃固溶处理，铁氰化钾、氢氧化钾水溶液浸蚀，组织为白色的奥氏体和灰黑色（实为棕色）的铁素体，铁素体的体积分数约占 50%。

铁素体-奥氏体双相不锈钢也存在 475℃脆性和 σ 相脆性问题。不宜在 350℃以上的工作条件下使用。

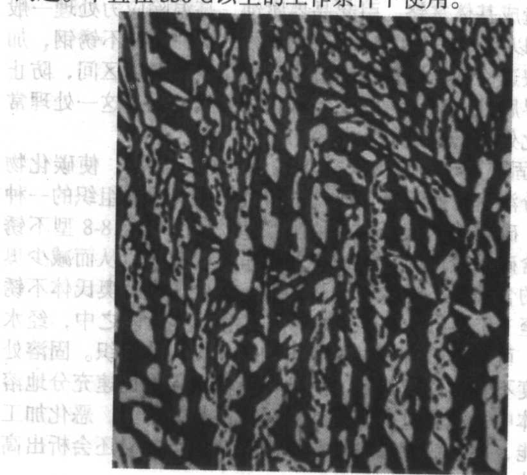


图 7.8-9　0Cr25Ni 6M03CuN-1 038℃固溶处理　100×

（5）沉淀硬化不锈钢

沉淀硬化不锈钢的特点是有高的强度，较好的延展性和优异的耐腐蚀性能，本身易加工，热强性好，所以在航空工业上获得广泛应用。固溶后为马氏体或半奥氏体组织，有很高的强度，耐蚀性优于马氏体型钢，加工成形和焊接性能良好。

沉淀硬化不锈钢从基体组织看有三种类型：马氏体型、半奥氏体型、奥氏体型。这类钢利用马氏体转变强化和碳化物、金属化合物的沉淀硬化作用，可以获得很高的强度。

沉淀硬化不锈钢处理工艺：固溶处理、调整处理、时效处理。

1）固溶处理（A 处理）　加热 950～1 000℃ 1 h 空冷。获得奥氏体及少量 δ 铁素体，铁素体为条状，这种组织保证钢具有良好的冷变形能力。

2）调整处理　在固溶处理后，为了获得一定数量的马氏体使钢强化，必须进行调整处理，经常采用的方法如下。

中间时效法（T 处理法）：固溶处理后再加热并保温一定时间，使 $Cr_{23}C_6$ 析出，降低奥氏体中的碳及合金元素，提高 M_s 点，冷却到室温得到马氏体、δ 铁素体及残余奥氏体。

高温调整及深冷处理（R 处理法）：固溶处理后再加热并保温一定时间，提高 M_s 点，冷却到室温得少量的马氏体，再经 −70℃冷处理，保温一定时间，就获得一定数量的马氏体。

冷变形法（C 处理法）：固溶处理后，在室温下进行冷变形，以获得必要数量的马氏体。

3）时效处理（H 处理）不论经过何种调整处理后，均需进行时效处理，它是使钢强化的途径。时效温度一般在 400～500℃。

1.4　不锈钢金相检验试样制备与浸蚀

1）不锈钢金相检验试样制备　不锈钢（以及耐热钢）的金相试样的制备和一般的高合金钢基本相同。其中奥氏体型不锈钢基体组织较软，韧性较高和易加工硬化，试样制备的难度较大，易产生机械滑移和扰乱金属层等组织假象而影响正常的金相组织分析和检验。奥氏体-马氏体钢如制样不当，奥氏体会变成马氏体。因此，试样的制备应以不引起组织变化为前提，磨制试样应仔细，在进行砂轮磨平时，不要使试样产生高热。砂纸磨光时，用力不宜过大，尽量采用新砂纸，以减少磨制时间，在进行机械抛光时，应采用长毛绒织物和磨削能力大的金刚石研磨膏，抛光时间不宜过长，施加压力不宜过大。不锈钢（耐热钢）的理想抛光方法是电解抛光，这样可以得到高质量的试样而避免产生假象组织。

2）不锈钢组织和相的鉴别　不锈钢具有较高的耐腐蚀性能，所以显示其显微组织的浸蚀剂必须有强烈的浸蚀性，才能使组织清晰地显示。根据钢的成分和热处理状态来选择合适的浸蚀剂。

不锈钢中可能还会同时出现铁素体、奥氏体、碳化物、δ 铁素体、σ 相等，可以通过化学或电解浸蚀等方法予以区别。在形态上奥氏体有孪晶组织，铁素体常呈带状或枝晶状。表 7.8-1 列出了有关相和组织的鉴别方法。

1.5　不锈钢金相检验标准

目前我国制订的有关不锈钢制品的国家强制性、推荐性标准和行业标准约 40 个，这些标准中除了规定了产品的尺寸、外形及允许偏差，牌号及化学成分，力学性能，工艺性能，表面质量等要求以外，还分别规定了低倍组织、非金属夹杂物、晶粒度、铁素体含量、耐腐蚀性能等要求，应通过金相检验等手段予以确定。

不锈钢的低倍组织及缺陷的试验方法可以根据 GB/T 226—1991 钢的低倍组织及缺陷酸蚀试验法进行。

低倍组织的评定可参照 GB/T 1979—2000 标准进行。不锈钢中的非金属夹杂物的评级可按 GB/T 10561—2005《钢中非金属夹杂物显微评定方法》进行；奥氏体钢的晶粒度检验可以按照 GB/T 6394—2002《金属平均晶粒度测定方法》中的孪晶晶粒度评级图进行评级。铁素体含量（体积分数）GB/T 13305—1985《奥氏体不锈钢中 α 相面积含量金相检验法》图片比较法；焊缝铁素体含量按 GB/T 1954—1980《铬镍奥氏体不锈钢焊缝铁素体含量测量方法》。



表7.8-1 不锈钢中组织和相的鉴别方法

组织和相	浸试剂	结果
奥氏体和铁素体	赤血盐氢氧化钾水溶液	铁素体呈玫瑰色，奥氏体呈光亮色
	氢氧化钾水溶液（电解）	铁素体呈灰色，奥氏体呈白色
	热染法（500℃加热）	铁素体呈亮黄色，奥氏体呈浅蓝色
碳化物和σ相	碱性高锰酸钾	浅浸蚀：碳化物为浅棕色，σ相为橘红色 深浸蚀：碳化物为绿色，σ相为棕橙色（适用奥氏体型钢）
	草酸电解液	15~30 s显示碳比物 45~60 s显示晶界 >60 s显示σ相
	热染法（500~700℃加热）	碳化物呈白色，σ相呈橙色
	高锰酸钾、氢氧比钠水溶液（电解液）	σ相呈橘红色
碳化物相	碱性高锰酸钾	Fe_3C和$M_{23}C_6$不受浸蚀，M_2C和M_6C被浸蚀，碳化物较σ相受蚀迅速
马氏体（形变）	硝酸盐酸水溶液	显示亚稳奥氏体，由冷塑性变形强化诱发产生的针状马氏体
475℃脆性	草酸电解液	铁素体呈微蓝绿色（无脆性）铁素体呈浅棕色（脆性）
δ铁素体	氢氧化钠水溶液	δ铁素体显示轮廓，并稍有染色

2 耐热钢

耐热钢是指在高温下工作的钢材。耐热钢广泛应用于动力机械、石油、化工、航空工业等领域。耐热钢是通过向钢中加入合金元素来提高其热强性和抗氧化性能，以满足使用要求。一般耐热钢的使用温度范围为400~650℃。

耐热钢的工作温度较高，在使用过程中会发生钢内部的显微组织的变化，如碳化物的析出、聚集和球化和新相的析出。因此，金相检验内容不仅包括一般的金相组织（原始态）的检验，还包括经高温长期使用后钢的显微组织（服役后）的变化，以便为判断零件是否失效提供依据。

2.1 分类

（1）按合金元素含量分类

1）低碳钢　不含或很少含有其他合金元素，其碳含量的质量分数一般不超过0.2%。

2）低合金耐热钢　含有一种或几种合金元素，但含量不高，所含合金元素的总量的质量分数不超过5%，碳含量的质量分数不超过0.2%。

3）高合金耐热钢　这类钢中的合金元素较多，其合金元素含量的质量分数一般在10%以上，有的高达30%。

（2）按钢的组织状态分类

珠光体-铁素体型耐热钢、马氏体型耐热钢、铁素体型耐热钢 、奥氏体型耐热钢 、沉淀硬化型耐热钢。

（3）按钢的特性分类

1）抗氧化钢（或称耐热不起皮钢）：在高温下（一般在550~1 200℃）具有较好的抗氧化性能及抗高温腐蚀性能，并有一定的高温强度。

2）热强钢　在高温下（一般在450~900℃）既能承受相当的附加应力又具有优异的抗氧化及抗高温腐蚀性能，还要承受周期性的可变应力。

（4）按钢的用途分类

按钢的主要用途可分为航空涡轮发动机用耐热钢、航天火箭发动机用耐热钢、核反应堆用耐热钢、燃气轮机用耐热钢、内燃机用耐热钢、锅炉和汽轮机用耐热钢、石化装置用耐热钢、工业炉用耐热钢等。

2.2 热处理及金相组织

（1）珠光体铁素体耐热钢

这类钢的合金元素含量的质量分数不超过5%~7%，属于低合金钢；钢的元素组成有Cr-Mo、Cr-Mo-V、Cr-Mo-W-V等。当钢中含有的Cr、Mo、W等元素溶于铁素体中时，能提高基体的蠕变强度；当含有强烈的碳化物形成元素V、Ti时，能使钢在淬火及高温回火时析出VC、TiC等碳化物而起到沉淀硬化作用。典型的合金牌号有15CrMo、12Cr1MoV、17CrMo1V、12Cr2MoWVB等。其典型的热处理工艺是正火+高温回火，热处理后的组织为铁素体+珠光体或贝氏体等。它们被广泛应用于工作温度为350~670℃的锅炉管、汽包和汽轮机的紧固件、主轴、叶轮、转子等零件。

（2）铁素体型耐热钢

在室温和使用温度条件下该类钢的组织为铁素体。代表钢种有0Cr13、1Cr17、1Cr28等，这类钢有优异的抗氧化性能及耐水溶液腐蚀的性能，但这类钢的可焊性较差，硬度较低，脆性较大，应用受到限制。

该类钢中的主要合金元素为铬，其含量的质量分数范围为12%~28%，再加少量的铝、钛、硅等元素。典型的合金牌号有0Cr13Al、1Cr17、2Cr25N等。这类钢冷却后得到单相的铁素体组织，具有高的抗氧化性能，主要用做抗氧化钢种，用做燃烧室、喷嘴和炉用部件。

（3）马氏体耐热钢

马氏体型耐热钢在室温下组织为马氏体，一般含Cr的质量分数为7%~13%。在650℃左右有良好的抗氧化性，在600℃以下具有较好的热强性，这类钢具有较大的淬硬倾向，焊接性能也较差。

此类钢是在含铬量的质量分数为12%的不锈钢基础上发展起来的，淬透性好，从高温奥氏体状态空冷可得到马氏体组织。为提高其性能，常添加钨、钼、钒、硅等元素，为使钨、钼不在碳化物中富集，常向合金中加入强碳化物形成元素钒、铌。这类钢的热处理工艺为淬火+高温回火，热处理后的组织主要为回火索氏体，典型合金牌号有1Cr13、1Cr11MoV、1Cr12WMoV、4Cr9Si2、4Cr10Si2Mo等，常用于汽轮机的动静叶片、内燃机的进、排气阀。

（4）奥氏体耐热钢

奥氏体型耐热钢在室温和使用温度条件下该类钢的组织为奥氏体。代表钢种有18-8型、25-20型铬镍耐热钢。这类钢在高温下具有较高的热强性和优异的抗氧化性。其抗氧化温带高达850~1 250℃。

这类钢中含有大量的奥氏体稳定化元素如镍、锰、氮等，以及铬、钨、钼等合金元素，所以可以在室温得到稳定的奥氏体组织，并具有良好的抗氧化性和耐腐蚀性能，特别是奥氏体钢具有良好的热强性和热稳定性，工作温度可高至600℃以上。常见的钢号有0Cr19Ni9、1Cr18Ni9Ti、

4Cr14Ni14W2Mo、5Cr21Mn9Ni4N、2Cr25Ni20 等。常用于高温炉中的部件、高强重载荷排气阀等。

(5) 沉淀硬化型耐热钢

在室温和使用温度条件下该类钢的组织为马氏体或奥氏体。这类钢在 540 ~ 750℃范围内具有较高的热强性和较好的抗氧化性。

2.3 耐热钢金相检验标准

目前我国制订的有关耐热钢制品的国家强制性、推荐性标准和行业标准约 20 个，这些标准中除了规定了产品的尺寸、外形及允许偏差，牌号及化学成分，力学性能，工艺性能，表面质量、无损检验等要求以外，还分别规定了低倍组织、非金属夹杂物、晶粒度、显微组织、脱碳层、自由铁素体、耐腐蚀性能等要求，这些要求应通过金相检验等手段予以确定。

耐热钢的低倍组织及缺陷的试验方法可以根据 GB/T 226—1991 钢的低倍组织及缺陷酸蚀试验法进行。低倍组织的评定可参照 GB/T 1979—2001 标准进行。脱碳层检验按 GB/T 224—1987《钢的脱碳层深度测定法》进行检验；非金属夹杂物的评级可按 GB/T 10561—1989《钢中非金属夹杂物显微评定方法》进行；耐热钢晶粒度检验可以按照 GB/T 6394—2002《金属平均晶粒度测定方法》进行评级。铁素体含量（体积分数）GB/T 13305—1985《奥氏体不锈钢中 α 相面积含量金相检验法》图片比较法；焊缝铁素体含量按 GB/T 1954—1980《铬镍奥氏体不锈钢焊缝铁素体含量测量方法》。

3 高温合金

高温合金是以镍、铁、钴为基，使用温度超过 600℃的合金，高温合金具有较高的高温强度，良好的抗氧化和抗热腐蚀性能，良好的疲劳性能、断裂韧性、塑性等综合性能。高温合金为单一奥氏体基体组织，在各种温度下具有良好的组织稳定性、化学稳定性和使用的可靠性。

高温合金的金相检验的检测项目有晶粒度、断口分层、疏松、晶界状态，夹杂物的大小和分布等等。

3.1 高温合金的分类

1）按其合金材料成形方式分为　变形高温合金（GH）、铸造高温合金（K）和粉末高温合金（MGH）。变形合金的生产品种有饼材、棒材、板材、环形件、管材、带材和丝材等；铸造合金则有普通精密铸造合金、定向凝固合金和单晶合金之分；粉末冶金则有普通粉末冶金高温合金和氧化物弥散强化高温合金两种。

2）按其成分分为三大类

① 铁基合金　该合金以铁为主，含有大量及 Ni、Cr 其他元素，镍含量高于 $\omega_{Ni}=20\%$，铬含量一般在 $\omega_{Cr}=15\%$左右也称为 Fe-Ni-Cr 基合金。这种高温合金除利用镍铬热强钢的强化机理外，主要是利用铝、钛等元素所形成的金属间化合物（Ni_3Al、Ni_3Ti），以达到合金沉淀硬化的效果，这种高温合金的工作温度为 700 ~ 750℃，常用的牌号有 GH2130、GH2302 等。

② 镍基合金。以 Ni 为主，一般含有 $\omega=10\%\sim25\%$的 Cr，也称为 Ni-Cr 基合金。有的还含有 $\omega=10\%\sim20\%$的 Co，又称为 Ni-Cr-Co 基合金。这种镍基合金主要是利用铝、钛在镍基奥氏体中形成细小而弥散分布的金属间化合物，使基体得到强化的。同时铌，钽、钨、钼等合金元素的加入，使化合物的结构复杂化。另一方面除了固溶于奥氏体基体中以外，还析出它们的碳化物。锆、硼等元素则能强化晶界。所有这些作用，都使合金的高温强度得到提高。铬的作用主要使合金具有良好的抗氧化性能和耐腐蚀性能。根据对合金组织的研究表明，为了提高强度，必须大量加入强化元素，如铬等，但同时又要尽量减少铬的含量，否则会出现脆性相组织。所以镍基合金中有一类是低含铬量的，另一类是高含铬量的。前者强度较高，但抗氧化和耐腐蚀性较差，使用时表面要进行渗铝或渗铬。后者的强度较前者稍低，但不需采用复杂的表面保护措施，使用方便。这两类镍基高温合金的高温性能皆比热强钢优越。广泛用于工作温度在 800 ~ 1 000℃以上的场合，用来制造航空燃气涡轮叶片及大型燃气涡轮叶片、导向叶片等。

③ 钴基合金　这是一种以钴为主体的合金，同时也加入各种合金元素。钴基合金通常含有 $\omega=5\%\sim30\%$的镍，奥氏体稳定性较高。在含有铝、钛、铌、钽的钴基合金中，也生成金属间化合物，使基体得到强化。因钴基高温合金的含碳量较高，所以，主要利用所形成的碳化物来强化基体。由于钴基合金有氧化倾向，故含铬量多于镍基合金约 $\omega_{Cr}=20\%\sim35\%$。钴基高温合金具有良好的塑性、热疲劳强度以及长期使用下的稳定性，如燃气涡轮的导向叶片等大多用钴基合金制造。

3）按使用特性，高温合金又可分为焊接用高温合金丝、高强度合金、高屈服强度合金、抗松弛合金、低膨胀合金、抗热腐蚀合金等等。

3.2 高温合金中常见相分类

高温合金中常见的第二相可以分为两类，一类是过渡金属元素与碳、氮、硼形成的间隙相，另一类是过渡金属元素之间形成的金属间化合物。

1）过渡金属元素与 C、N、B 形成的间隙相。晶体结构的特点是金属原子尽可能密排，而半径小的 C、N、B 原子位于金属原子的间隙之中，这类间隙相的共同特点是都具有高熔点、高硬度、高脆性，同时具有某些金属特性。

2）过渡金属间化合物。按晶体结构分为以下两类。

① 几何密排相（GCP 相）：GCP 相都是密排的有序结构，晶体结构都是由密排面层按不同方式堆垛而成，只是由于密排面上的 A 原子和 B 原子的有序排列方式不同和密排面的堆垛方式不同，产生了多种不同结构。都具有四面体间隙和更大的八面体间隙位置。配位数都是 12，分子式一般为 B_3A。主要有 γ'（Ni_3Al）、η（Ni_3Ti）、γ''（Ni_3Nb）、ε 相（Co_3W）、δ 相（Ni_3Nb）等。

② 拓扑密排相（TCP 相）：TCP 相的晶体结构都是很复杂的，其共同点是原子排列比等径球体的最密排列还要紧密，配位数达到 14 ~ 16，原子间距极短，只有四面体间隙，没有八面体间隙。为了得到这种只有纯四面体间隙的长程规则排列，必须要有二种大小不同的 A 原子和 B 原子，A 原子比 B 原子略大些。主要有 Laves 相（B_2A）、σ 相（BA）、μ 相（B_7A_6）、x（Chi）相等。

3.3 高温合金中的常见相

1）碳化物相　是高温合金中的重要的组成相，主要有 MC、$M_{23}C_6$、M_7C_3、M_6C 四类，常见碳化物的形态见图 7.8-10。

① MC 型碳化物　合金凝固过程中，碳与周期表ⅣB、ⅤB、ⅥB 族元素如 Ti、Zr、Nb、Ta、V、Mo、W、Hf 等形成面心立方结构（其中 MoC、WC 为密排六方结构）碳化物，多为一次相。随着结晶条件和合金组元的不同而呈白亮块状



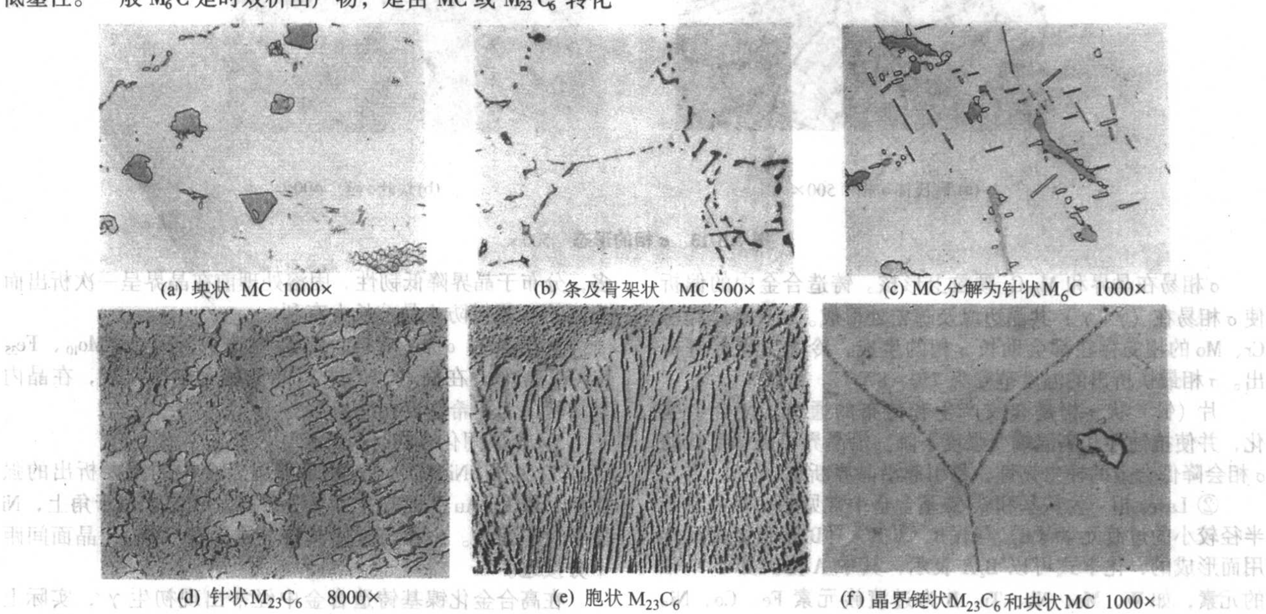
或汉字状，分布于晶界或枝晶间，由于硬度高，试样抛光后不需腐蚀就能显现出来。在 1 200℃以上仍较稳定。但在时效过程中会转化为 M_6C 或 $M_{23}C_6$ 型碳化物。二次析出的 MC 较细小，有时效硬化作用。当其在晶界上呈点状析出时，有阻止加热时晶粒长大的作用。初生的碳化物相，由于其尺寸较大，含量较少，一般不起强化作用，但细小弥散的碳化物如 VC，则是铁基合金中重要的强化相。

② $M_{23}C_6$ 型碳化物　具有复杂面心立方结构，主要是富铬的碳化物，其中也可固溶 W、Mo、Fe、Mn 等元素。它是铁基合金中主要的强化相，其析出温度在 600～1 100℃之间，较低温时效时，碳化物析出速度较慢，但弥散程度较高。以各种形态析出对合金的性能影响很大。在铁基合金中以晶界不连续的粒状或晶内弥散析出，对合金有强化作用，对力学性能有利。晶界胞状 $M_{23}C_6$，韧性降低，使合金脆化。晶界链状 $M_{23}C_6$ 起阻碍晶界滑动作用，提高持久强度。

③ M_6C 为三元碳化物，具有复杂面心立方结构，可表示为 A_3B_3C 和 A_2B_4C 形式。其中 A 原子为过渡族元素，如 Fe、Cr、Ni、Co 等，B 为原子半径较大的金属，如 Mo、W、Nb、Zr 等。如 Co_3W_3C、Fe_3Mo_3C、Co_2Mo_4C、Fe_2Mo_4C。只有合金中的 Mo、W 超过一定含量时才可能出现 M_6C。M_6C 的金相形态呈晶界链粒状或片状，有时也呈魏氏组织。晶界链状分布的 M_6C 能提高持久强度，针状或魏氏组织形态将降低塑性。一般 M_6C 是时效析出产物，是由 MC 或 $M_{23}C_6$ 转化而来。析出温度约为 750～1 150℃。

④ M_7C_3 型碳化物　属六方结构，最典型的为 Cr_7C_3。在高温合金中并不重要，仅在高碳低镍的奥氏体耐热钢及钴基合金中，M_7C_3 才从液态中析出，呈骨架状，起强化作用。时效时 M_7C_3 沿晶析出，其量很少，并且 M_7C_3 要转变为 $M_{23}C_6$ 而消失，因而对时效硬化效果甚微。

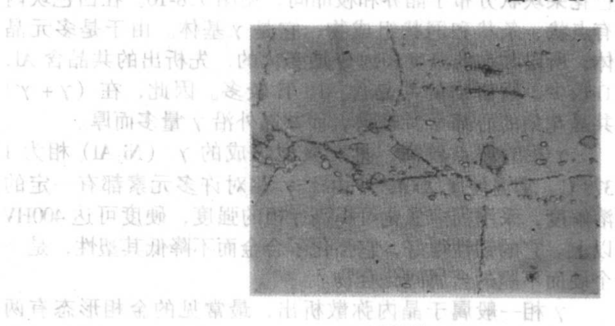
2）硼化物相　硼作为晶界强化元素添加到高温合金中能显著提高其持久强度和改善塑性。当 $w_B > 0.015\% \sim 0.018\%$ 时，则会在晶界形成硼化物。高温合金中的硼化物以 M_3B 为主。属四方晶系，其中 M 可为 W、Mo、Ti、Al 和 Ni、Co、Fe 等。在铸造合金中，硼化物以低熔点的共晶形式呈骨架状分布于晶界或枝晶间，常与 MC 相组合分布。经固溶处理后，这些硼化物开始碎化或部分溶解，并使热加工性能变坏；变形合金中一次硼化物沿加工流线方向分布，时效析出的硼化物则主要在晶界上，量少呈球状时有强化晶界的作用。晶内硼化物多数呈短棒状，平行或成一角度，与基体有一位向关系。长期时效过程中 M_3B_2 会发生形态的变化，如从条状变为球状，成分和晶格常数随之也变化。加入微量硼可以显著提高高温蠕变强度并改善塑性，主要强化晶界。但 B 量过多，在热处理时沿晶界析出二次硼化物薄膜，因为硼化物熔点低（熔点 1 240～1 260℃），使热加工性能恶化。图 7.8-11 为硼化物相的形态。



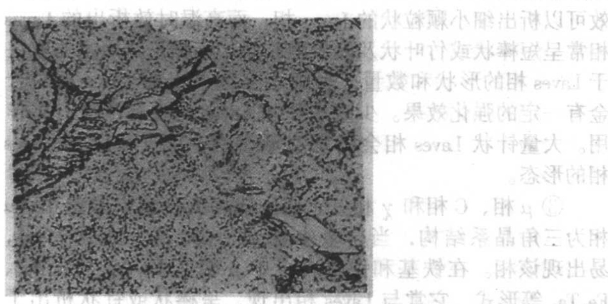
(a) 块状 MC 1000×　(b) 条及骨架状 MC 500×　(c) MC分解为针状 M_6C 1000×

(d) 针状 $M_{23}C_6$ 8000×　(e) 胞状 $M_{23}C_6$　(f) 晶界链状 $M_{23}C_6$ 和块状 MC 1000×

图 7.8-10　常见碳化物的形态



(a) 颗粒状 500×



(b) 骨骼状 800×

图 7.8-11　硼化物相的形态

3）氮化物相　加 N 可以提高高温强度，稳定奥氏体。常在基体中间隙固溶或作为氮化物而析出。氮化物可溶解一部分碳，所以有时以碳氮化物存在。

① MN 型氮化物　常见的有 TiN、NbN、ZrN、VN 等，属面心立方结构。大多数情况下为 Ti（CN），Nb（CN），Zr（CN），V（CN）等。较稳定，热处理过程中 MN 不参与合金的固溶时效硬化。大多为初生相，其形状规则，呈矩形或多边形分布于晶内或晶界，带橘黄色。

② Z 相（NbCrN 型氮化物）　呈不规则形状，分布均匀见图 7.8-12，在含 Nb 和 N 的合金中出现。通常为一次相。当合金中同时添加 W 和 Mo 时，时效会继续析出少量 Z 相，使一般固溶强化的合金的性能下降。

③ π 相（M_{11}（C，N）$_2$ 型氮化物）　面心立方结构，在含高 N 的合金中出现。当合金时效时，以细粒状分布于 $M_{23}C_6$ 之间，有强化效果。

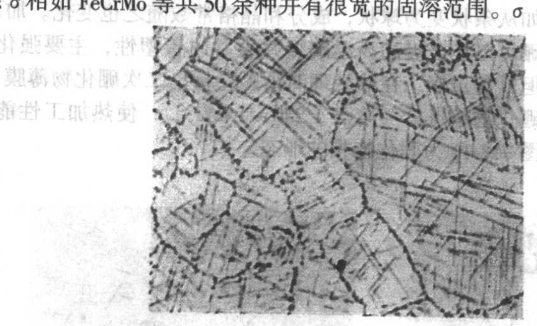
4）金属间化合物（TCP 相）

① σ 相属四方结构　由周期表的Ⅷ族元素和ⅣB～ⅦB ⅤB（或Ⅵ）族元素形成。有二元系 σ 相如 FeCr、CoCr 等和三元系 σ 相如 FeCrMo 等共 50 余种并有很宽的固溶范围。σ 相二元系的成分可从 XY_7～X_7Y。性脆而硬。

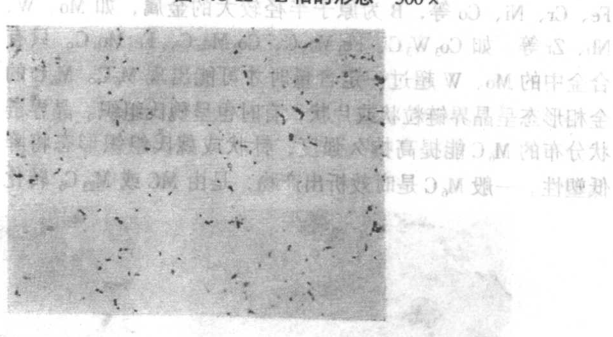
σ 相的主要金相形态为颗粒状和片状，量多时也呈魏氏组织或短杆状。Fe 基合金中 σ 相常为沿晶界析出的小颗粒；Ni 基合金中 σ 相常呈片（针）状。图 7.8-13 为 σ 相的形态。



图 7.8-12　Z 相的形态　500×



(a) 魏氏体σ相　500×



(b) 块状σ相　400×

图 7.8-13　σ 相的形态　500×

σ 相易在晶界和 $M_{23}C_6$ 颗粒上形核。铸造合金中的偏析使 σ 相易在（γ+γ′）共晶边缘及疏松处形成。δ 铁素体和富 Cr、Mo 的相的存在都会助长 σ 相的生成，冷加工也促进析出。σ 相最快析出的温度范围为 750～870℃。

片（针）状 σ 相是裂纹产生和传布的通道，使合金脆化，并使抗蚀性和高温蠕变强度下降。沿晶界析出颗粒状的 σ 相会降低合金的冲击韧性，易引起沿晶界断裂。

② Laves 相　为铁基和铁-镍基合金中常见相，是由原子半径较小的过渡元素（B）与ⅣB、ⅤB、ⅥB 族元素相互作用而形成的，化学式可以 B_2A 表示，其中 A 为大原子半径的元素，如 W、Mo、Nb、Ti。B 为过渡族元素 Fe、Co、Ni。Laves 相的形成与 B 类元素的过剩或偏析有关。Laves 相析出温度范围约 650～1 100℃，其上限温度随成分而异。低温时效可以析出细小颗粒状的 Laves 相，而高温时效析出的 Laves 相常呈短棒状或竹叶状及晶界颗粒状。其强化作用主要取决于 Laves 相的形状和数量。呈细小弥散质点的 Laves 相对合金有一定的强化效果。少量短棒状 Laves 相没有严重有害作用。大量针状 Laves 相会降低室温塑性。图 7.8-14 为 Laves 相的形态。

③ μ 相、G 相和 χ 相　它们一般均为合金中微量相，μ 相为三角晶系结构，当合金中含 Cr、Co、W、Mo 较多时，易出现该相。在铁基和镍基合金中 μ 相有 Fe_7W_6、Fe_7Mo_6、Fe_7Ta_6 等形式，它常与 Laves 相出现，呈棒状或针状析出于晶内，如图 7.8-15，当呈网状时损害合金的延性。

G 相为三元化合物，分子式以 $Ni_{13}Ti_8S_6$ 表示。含 Si 偏高的铁镍基 GH2133 合金中，该相在 850℃长期时效后析出最多，分布于晶界降低韧性。固溶处理前在晶界呈一次析出而未溶的 G 相对防止晶粒长大有利。

χ 相具有 α-Mn 结构，典型组成为 $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$、$Fe_{35}Ni_3Cr_{13}Ti_7$ 等，在高 Cr、Mo、Ti 的铁基合金易出现，在晶内呈块状，为不希望存在的相。

5）金属间化合物（GCP 相）

① γ 相（Ni_3Al）　γ 相是高温合金中的重要析出的强化相，属 Cu_3Au 型面心立方有序结构，Al 原子位于角上，Ni 原子位于面心。γ 相与基体共格（或部分共格），晶面间距十分接近。

在高合金化镍基铸造合金中经常出现初生 γ′，实际上它是在凝固过程中从液体中生成的 γ+γ 共晶组织。它呈白色花朵块状分布于晶界和枝晶间，见图 7.8-16。在白色块内有点状、条状和网状组成物，它是 γ 基体。由于是多元晶体，所以共晶的温度和成分是变化的，先析出的共晶含 Al、Ti 较少，后析出的共晶含 Al、Ti 较多。因此，在（γ+γ′）共晶花朵的心部 γ 片较薄，而共晶外沿 γ 量多而厚。

γ 相的熔点较高，具有典型组成的 γ′（Ni_3Al）相为 1 378℃。常温硬度 200HV。由于 γ 相对许多元素都有一定的溶解度，采用固溶强化可提高 γ 相的强度，硬度可达 400HV 以上。它的韧性很好，它强化了合金而不降低其塑性，是一个硬而不脆的金属间化合物。

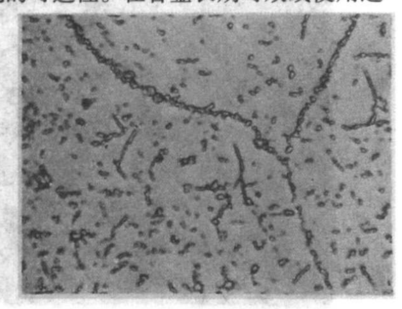
γ 相一般属于晶内弥散析出，最常见的金相形态有两种：球状和立方体状。错配度小时可呈球形；错配度大时就呈立方体状，见图 7.8-17。

初生 γ′，对合金的持久性能没有不良影响，但降低塑



性。易成为热疲劳开裂源。因此，应尽量避免它们呈大块群团状存在。

γ相具有时效硬化的可逆性。在合金长期时效或使用过程中，γ相聚集长大，失去强化作用，强度和塑性都明显下降。由于过时效长大了的γ′，通过固溶和时效可重新恢复析出强化的效果。


(a) Laves相 500×

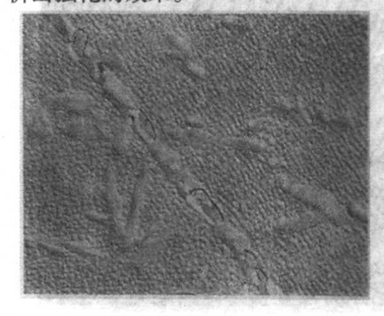
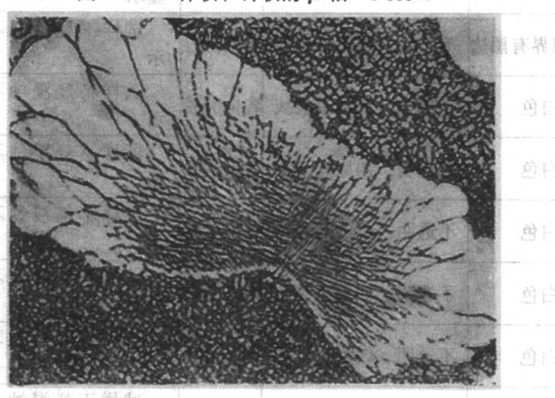
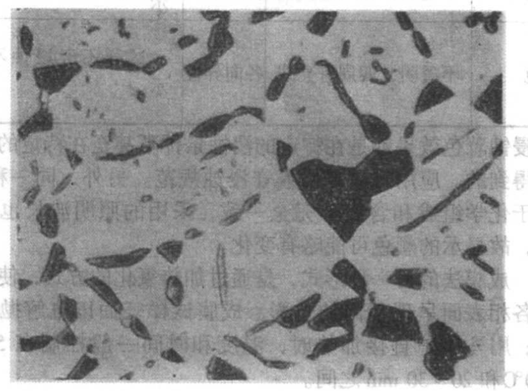

(b) 竹叶状Laves相 500×

图 7.8-14　Laves相的形态


图 7.8-15　棒状和针状的μ相　1 000×


图 7.8-16　γ+γ′共晶组织　500×


图 7.8-17　立方体状的γ相　1 000×

② η相（Ni_3Ti）　η相为密排六方晶格，其组成较固定，不易固溶其他元素。η相可以直接从γ基体中析出，也可以由γ相转变而成。在含Ti比Al高（Ti/Al≥2.5），和钛、铝含量较高时（Ti+Al≥4%）的Fe基、Ni基合金中可能出现Ni_3Ti型η相。在镍基合金中η相主要呈针状，使合金性能变脆。在铁镍基合金中η相往往有如下几种形态：液态凝固时枝晶间形成的白色块状或片状；在650~850℃时效后呈由η相和γ片层交错分布的胞状，高于850℃时效，由γ相转变而来的η相呈魏氏组织形态分布于晶内。η相对性能的影响取决于其形态和分布及转变过程，通常片状相对性能不利。但有η相析出可阻止晶粒的长大或减少更有害相的形成，获得细晶粒组织，从而改善合金的塑性和机械疲劳性能。这对力学性能是有利的。η相无强化效果，又消耗一部分γ相。故一般不希望出现。图7.8-18为η相的形态。

③ Ni_3Nb相（γ″及σ相）　镍合基金Nb高达$\omega=5\%$时，可能析出Ni_3Nb相，次强化相。它常呈球状或圆盘状，在晶内弥散析出，尺寸细小。它呈体心四方结构，与基体共格并有较大的错配度，造成比γ相更有强烈的共格应变强化，使这类合金具有高屈服强度的特点。但当温度高于650℃，γ″相转变为正交结构的Ni_3Nb（δ相）而失去共格性，过时效成为较γ更稳定的片状析出δ-Ni_3Nb后，强度下降，塑性降低，无强化效应。

3.4　高温合金的金相组织

（1）变形高温合金

轧态或锻态合金基本上完全再结晶，晶粒很细小，在奥氏体基体上分布着初生的MC、M（C，N），晶界上主要有$M_{23}C_6$，还有微量的M_3B_2相（对加硼的合金）。当合金经固溶处理后，光学显微镜下观察到呈均匀细小的奥氏体晶粒，有许多孪晶分布，$M_{23}C_6$、M_7C_3等已固溶入基体，其他相则部分溶解。

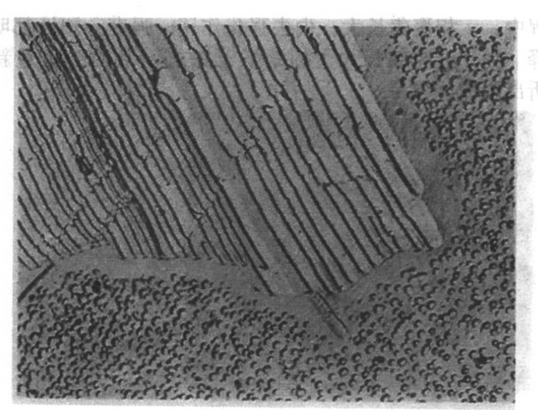
时效处理使合金中各种细小弥散分布的主要强化相在晶内基体上或少量在晶界上析出。固溶温度能影响基体的过饱和度和碳化物的溶解程度，从而影响时效沉淀析出强化相的数量、分布及类型。

（2）铸造高温合金

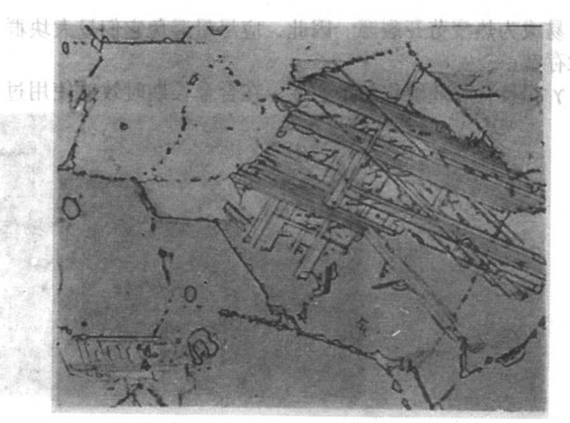
合金的铸态组织以γ固溶为基体。在基体的枝晶间分布有大量固态析出的γ′或$M_{23}C_6$碳化物等强化相。γ′相的析出是不均匀的，枝晶间多于枝晶轴，尺寸也较大。晶界及枝晶有初生的MC、M（C，N）碳化物及呈花朵状（γ+γ′）共晶，晶界上有微量的M_3B_2相（对加硼的合金）。

（3）高温合金中各析出相的组织特征

高温合金中各析出相的组织特征见表7.8-2。



(a)胞状群体η相 10000×



(b) 魏氏体η相 800×

图 7.8-18　η相的形态

表 7.8-2　高温合金中各析出相的组织特征

析出相名称	晶系	在合金中的形态及分布	光学特征			备注
			明场	暗场	偏光	
一次碳化物 MC型	面心立方	形状不规则，分散分布在合金中。变形合金中也有呈条带分布的；铸造合金也有呈骨架状	灰白	不透明，周界有亮线	各向同性	试样不经浸蚀即可显示
一次氮化物 MN型	面心立方	有规则的几何形状，方形、矩形或多边形，分散或成带分布在合金中	亮黄色	不透明，周界有亮线	各向同性	试样不经浸蚀即可显示
碳氮化物 M（C，N）	面心立方	形状不规则，分散或成带状	黄到玫瑰红	不透明，周界有亮线	各向同性	试样不经浸蚀即可显示
σ相	四方	针状或魏氏组织，容易在MC、$M_{23}C_6$和一次γ'共晶处形成	白色周界有黑边	不透明，四周有亮线	各向同性	试样不经浸蚀不显示
一次γ'共晶	面心立方	形状不规则，如花瓣，尺寸大，分散分布于晶内	白色	不透明，四周有亮线	各向异性	试样不经浸蚀不显示
η相 Ni_3Ti	密排六方	片状群体或魏氏组织。铸造合金中的η相共晶呈大块或大片状	白色	不透明，四周有亮线	各向异性	试样不经浸蚀不显示
Laves相 AB_2	密排六方	小棒状、竹叶状；分散分布于晶内或晶界	白色	不透明，四周有亮线	各向异性	试样不经浸蚀不显示
δ相 Ni_3Nb	正交	长针状，平行分布于晶内	白色	不透明，四周有亮线	各向异性	试样不经浸蚀不显示
G相 $Ni_{13}Ti_8Si_6$	立方	块状，分散分布于晶内或晶界	白色	不透明，四周有亮线	各向同性	试样不经侵蚀不显示
Z相 NbCrN型	四方	块状，不规则、分散分布于晶内	白色	不透明，四周有亮线	各向异性	试样不经浸蚀不显示
硼化物 M_3B_2	四方	铸造合金中一次M_3B_2，分布于枝晶间，骨架状；变形合金中呈圆块状，分布于晶内，时效后沿晶界析出	白色	不透明，四周有亮线	各向异性	试样不经浸蚀不显示

(4) 高温合金中相的鉴定

高温合金由于其耐腐蚀性较好，易在试样表面上形成致密的钝化膜。一般金相组织的显示须采用较强烈的化学试剂。常用的浸蚀剂可大致分为碱性浸蚀剂和酸性浸蚀剂。碱性浸蚀剂可显示碳化物、硼化物、σ相、μ相、Laves相等形貌，但不显示诸如γ'、γ''、η相等金属间化物；酸性浸蚀剂则能显露一般组织中的大多数相。

1）成膜着色法　高温合金的组成相多达10余种，仅从其大小、分布和形态特征很难正确区分。成膜着色法是一种有效的鉴别法。不同化学成分的相，其化学性质和抗氧化性也不一样。经特殊试剂浸蚀后，在各相表面形成不同厚度的薄膜，它们在光学显做镜下因干涉现象呈现出不同的色彩。表7.8-3及表7.8-4列出了铁基、镍基及钴基合金的若干着色侵蚀剂及其组织着色的特征。应注意，各种试剂对各种相的浸蚀着色效果都是在特定的浸蚀条件下甚至在特定的合金中得到的。应用时应严格遵守浸蚀规范。另外，同一种相，由于化学组成和含量不完全一致，采用的照明波长也有差别，故显示的彩色可能略有变化。

成膜法的另一种形式，是通过加热氧化的方式，使试样中各相表面呈现不同的色彩。成膜试样表面以电解抛光为佳；用马弗炉直接加热时，温度和时间一般控制在500～650℃和20～30 min之间。

2）高温合金中未知相的鉴别　在高温合金的金相分析中常遇到一些新型合金或合金在长期使用后的新析出相。对它们的鉴别除了上述常规和特殊的方法外，还包括透射电子显微镜的薄膜试样相分析、电解萃取后的X射线结构分析、电子衍射相分析和电子探针等的成分分析。



表 7.8-3　铁基和镍基合金的着色浸蚀规范与组织着色情况

序号	试剂组成	侵蚀规范	组织着色情况	备注
1	苦味酸 2 g NaOH 20 g H_2O 100 mL	煮沸 10~15 min	MC 玫瑰红（不腐蚀）；TiN 橘黄；M_3B_2 褐红（中心绿亮）；η、σ、Laves、G、Z、γ′及一次 γ′相不显示，奥氏体基体灰白色或黄色	选择性腐蚀 M_3B_2 相有效
2	熔碱 NaOH	在铁坩埚中熔化热蚀 10 min	MC 玫瑰红不变，M_3B_2 褐绿；TiN 橘黄不变，η、σ、δ、Laves、G、Z、γ′及一次 γ′相不显示，晶界 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 也不显示；基体灰白色或黄色	
3	浓氨水	电解腐蚀 150 V 0.1 A/cm² 2~30 s	MC 灰白或玫瑰色，TiN 橘黄色，M_3B_2，红或褐色；Laves 紫红，σ 不明显，晶界 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 玫瑰红色；Z 相灰黑边界不清；η、δ、一次 γ′相不显示，奥氏体基体灰白色或黄色	
4	$K_3Fe(CN)_6$ 10 g NaOH 10 g H_2O 150 mL	煮沸 1~2 s	MC 彩色，TiN 橘黄，M_3B_2 大红；μ 相橘黄，σ 紫黑；γ′、η 及一次 γ′相不显示，晶界 M_6C 和 $M_{23}C_6$ 呈红色	
5	$KMnO_4$ 4 g NaOH 4 g H_2O 100 mL	电解腐蚀 0.2 A/cm²，1~2 s	MC 浅红或紫红，M_3B_2 紫红，M_6C 和 $M_{23}C_6$ 紫，Cr_7C_3 兰；μ 相紫兰，σ 紫黑，δ、η、γ′及一次 γ′相不显示	
6	$KMnO_4$ 4 g Na_2O_2 4 g H_2O 100 mL	电解腐蚀 0.2 A/cm²，1~2 s	MC 彩色或溶解成黑洞，σ 褐红或褐黑，δ、η、γ′及一次 γ′相不显示	鉴别 σ 相
7	KOH 10 g H_2O 100 mL	电解腐蚀 0.2 A/cm²，1~2 s	MC 彩色，σ 褐黑，δ、η、γ′及一次 γ′相不显示	鉴别 σ 相
8	NaOH 20 g H_2O 100 mL	电解腐蚀 0.2 A/cm²，1~2 s	MC 彩色，σ 褐黑，δ、η、γ′及一次 γ′相不显示	鉴别 σ 相
9	$Na_2S_2O_3$ 3 g H_2O 150 mL	电解腐蚀 0.2 A/cm² 1~2 s	MC 棕色、彩色，$M_{23}C_6$ 褐中心绿色，Laves 绿色，σ 白色，η 白色，一次 γ′白色	
10	柠檬酸三铵 10 g 乙酸钠 10 g H_2O 150 mL	电解腐蚀 0.2~0.3 A/cm²，5~10 s	MC 玫瑰红 μ、M_6C 和 $M_{23}C_6$ 浅红，M_3B_2 浅兰或紫红，Z 彩色，σ 黄色、一次 γ′黄色，η、Laves，G 不显示	
11	H_3PO_4 10 mL H_2O 90 mL	电解腐蚀 0.3 A/cm²，30 s	高 SiA286 合金 MC 浅红；G 灰白	
12	pb $(CH_3COO)_2$ 20 g H_2O 100 mL	电解腐蚀 0.3 A/cm²，至基体兰色	MC 彩色，M_6C 红或黄，μ 黄红，M_3B_2 黄，η 彩色，不同取向颜色变化	有些合金需先用一般试剂显示组织，用一些试剂着色
13	硫脲 1 g H_3PO_4 2 mL H_2O 100 mL	电解腐蚀 0.2 A/cm²，10~15 s	MC 彩色，M_3B_2 紫或绿色，晶界 M_6C 不显示，Laves 绿色，μ 相红色，一次 γ′白色，σ、η、G、Z 相不显示	

表 7.8-4　钴基合金中碳化物的鉴别方法

序号	试剂成分	侵蚀方法	侵蚀结果
1	NaOH 4 g、$KMnO_4$ 4 g、H_2O 100 mL	化学侵蚀或电解侵蚀 1~1.5 min	各种碳化物均显示并有不同着色作用
2	$NH_4OH:H_2O_2$（1:1）	化学侵蚀数分钟	M_6C，$M_{23}C_6$ 显示
3	苦味酸 2 g、NaOH 25 g、H_2O 100 mL	浸入煮沸几分钟	M_6C 着黑色显示，$M_{23}C_6$ 不显示
4	H_2O_2 25 mL、HCl 25 mL、H_2O 50 mL	水浴煮沸加热 1.5 h	$M_{23}C_6$、M_3C_2、M_7C_3 不溶解，M_6C 溶解

（5）金相试样的制备

高温合金的基体为奥氏体，其制样方法与不锈钢相似。

3.5　高温合金检验标准

GB/T 14999.1—1994《高温合金纵向低倍组织酸浸试验法》，GB/T14999.2—1994《高温合金横向低倍组织酸浸试验法》，GB/T 14999.3—199《高温合金棒材纵向断口试验法》，GB/T14999.4—1994《高温合金显微组织试验法》，GB/T 14999.5—1994《高温合金低倍高倍组织标准评级图谱》。它们适用于检验铁基、镍基合金高温合金的棒材、板材（包括



板坯和熔检试样）的低倍组织的冶金、铸造缺陷，如缩孔痕迹、裂纹、夹渣、针孔等，以及锻造、热处理缺陷如粗晶和粗晶带等；断口的疏松和分层程度及高倍组织中的纯洁度、晶粒度和带状组织评级。标准中规定了关于常规检验试样的取样部位和制样方法、侵蚀方法及标准图谱的结果评定分级方法，其中有的具有较大的通用性，有的仅适用于某一合金牌号。

编写：杨　力（上海材料研究所）



第 9 章　铸钢和铸铁的金相检验

1　铸钢的金相检验

铸钢通过铸造成形，在电站、矿山、建筑、铁路、工程机械和农机等行业中普遍得到应用。但铸钢也有其自身的特点：由凝固特性决定的较粗大的树枝晶和一次组织、奥氏体组织及室温铸态组织、化学成分的严重偏析（特别对于高合金钢铸件）、钢液自液态至凝固及固态冷却过程中发生的体积收缩、冶炼和浇注时产生的气孔和非金属夹杂物等，这些均会对铸钢件的金相组织和使用性能产生影响。

1.1　铸钢的分类及常用牌号

铸钢可按其化学成分或使用特性分类，两种分类方法见图 7.9-1。

铸钢的碳含量的质量分数通常不超过 0.6%，多数铸钢件的碳含量处于低碳或中碳范围，但也有属于高碳范围的铸钢。

铸造合金钢常含有一定数量的合金元素，如 Mn、Si、Cr、Ni、Mo、W、V、Cu 等。近几十年来发展的微合金化铸钢，加入了 $\omega \leqslant 0.1\%$ 的 Nb、B、Zr、Be、Ti 或稀土等。

常用的铸造碳钢有 ZG200－400、ZG230－450、ZG270－500、ZG310－70、ZG340－640 等，它们的碳含量的质量分数（%）依次为≤0.20、≤0.30、≤0.40、≤0.50、≤0.60。

常用的铸造合金钢有钼系钢：ZG15Mo、ZG25Mo、ZG40Mo、ZG40M02、ZG50M02。铬系及铬钼系钢：ZG40Cr、ZG35CrMo。硅锰系钢：ZG20SiMn、ZG35SiMn、ZG42SiMn、ZG50SiMn。锰钼钢：ZG50MnMo。铬锰硅钢：ZG35CrMoSi。

1.2　金相组织

(1) 凝固至室温形成的组织

铸钢在凝固过程中直至室温有三种组织分类：①一次组织或凝固组织；②二次组织或奥氏体组织；③三次组织或室温铸态组织。

钢液凝固时发生成核和晶体生长过程，其成核的相取决于化学成分。从 Fe-C 相图可知：含有 $\omega_C < 0.1\%$ 的钢液由 δ 相成核，长成 δ 相的树枝状宏观组织；其二次组织的奥氏体在 δ 相晶界成核转变成二次奥氏体组织，呈现与一次组织部分重叠的形貌，见图 7.9-2，冷至室温得到以魏氏组织铁素体为主的铸态组织。含 $\omega_C > 0.5\%$ 的钢液，则由 γ 相长成 γ 相的树枝晶和二次奥氏体组织。而含有中间碳量的钢液，则由 δ 相成核，发生包晶反应转变成 γ 相，再由 γ 相长大成一次和二次组织，见图 7.9-3，在室温时大多为具有魏氏组织铁素体的珠光体和铁素体混合铸态组织。对于碳钢，随着碳含量的增加，珠光体数量增多。而当化学成分一定时，由于钢液熔化、浇注和铸件冷却条件的不同，使铸件凝固至室温的过程中的组织发生差异。

1) 树枝晶和凝固组织　钢液凝固时主要以树枝状方式生长，先结晶的支干部分含杂质元素和合金元素较少，最后凝固的部分和树枝晶间则杂质元素和非金属夹杂物偏聚，还常因凝固收缩造成枝间晶的不致密。通过金相的宏观酸蚀或深侵蚀的方法可将树枝晶组织和凝固组织的晶界及不同晶粒区域显示出来。树枝晶的一次晶轴间和二次晶轴间的间距反映了铸件的凝固速度和枝晶间化学成分偏析的程度，它们的大小都将影响铸件的力学性能。

铸件的凝固组织由表及里的细晶，中心部位的等轴粗晶和介于两者之间沿冷却梯度方向生长的柱状晶三个区域组成。在一般采用砂模的铸件中表层的激冷晶粒常不易发现，而拉长的柱状晶粒在普通的碳钢和低合金钢中常仅有一定的长度。但在高合金钢铸件中则占主导地位。铸件的截面积越大，冷却速度越慢，则由树枝晶生长而成的柱状晶和等轴粗晶越发达，区域面积也越大。同一铸件的不同部位截面，柱状晶和等轴晶的大小、各晶区的比例及分布也不相同。改变冷却或成核条件，可在铸件内部获得全部定向凝固的柱状晶或超细的等轴晶。钢的化学成分也会影响铸钢的凝固组织。

发达的等轴粗晶和柱状晶的存在，会对铸件的力学性能和铸造性能产生不良的影响。柱状晶本身较致密，强度及韧塑性较好，但晶间富集了大量的杂质元素和非金属夹杂物，导致晶间强度下降，力学性能呈明显的方向性，严重时还会使铸件冷却时发生沿晶开裂。在粗大的柱状晶及等轴晶间因凝固收缩不易得到钢液的补充，常在晶间及铸件的心部出现分散的疏松和气孔缺陷，使心部的力学性能低于边缘。

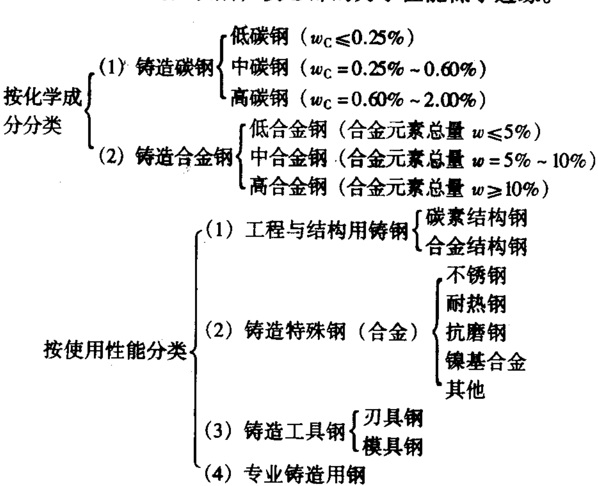


图 7.9-1　铸钢分类

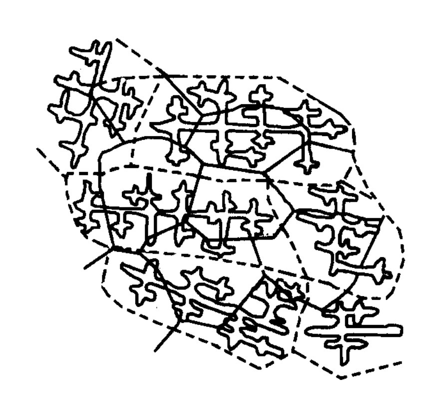


图 7.9-2　由 δ 相成核的一次晶粒及尔后转变成的 γ 相的奥氏体晶界（实线）示意图

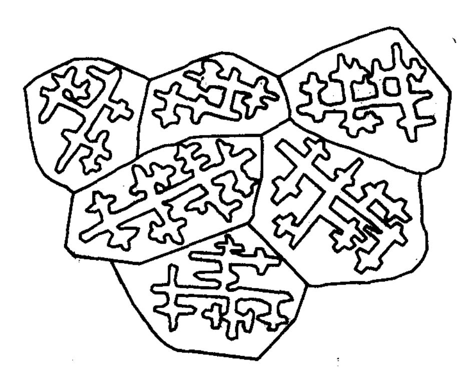


图 7.9-3 由 γ 相成核长大的一次晶粒示意图

2) 化学成分的偏析 由于铸件的复杂形状，往往在铸件不同厚度的截面上同时存在着固相、固液共存和液相三种状态，从而使铸件与铸型之间的热交换是通过若干区域来完成的。这种区域性的成分不均匀在宏观组织中称为宏观偏析，如大型铸件中的V形和倒V形偏析，中心偏析等。铸件凝固时的冷却速度越快，宏观偏析（和微观偏析）的程度越严重。

铸件中非金属夹杂物的形成是合金元素和杂质元素宏观偏析和微观偏析的结果。其主要形式是金属氧化物、硫化物和硅酸盐。主要分布在树枝间或树枝晶间。氧化物夹杂物大多为脆性的，形貌为颗粒状或多角形，其中以 Al_2O_3 对性能影响较大。硅酸盐夹杂物常呈较大的球状或颗粒状，在钢中弧立分布。铸钢中的硫化物为塑性夹杂物，大多呈灰色，以其形态和分布分成三类，其形态、分布及对性能的影响见表7.9-1。

表 7.9-1 铸钢中硫化物的分类及影响

类别	形态分布	影响
Ⅰ	较大球状或粒状，孤立分布在一次晶界上	很小
Ⅱ	细小点、条状，呈不连续网状，以共晶形式分布在一次晶界上	降低塑性
Ⅲ	粗大块状，MnS 为主，在晶界单独分布	不大

3) 宏观组织缺陷 铸件的宏观组织缺陷包括缩孔（残余）、缩松、气孔、热裂纹、夹杂物及由固态收缩引起的冷裂纹和鱼眼状白点发纹等。无论是在处于半熔化状态的截面变化交界处所产生的热裂纹，或是由于钢液中氢含量偏高而引起的鱼眼状白点发纹，或由收缩应力引起的缩孔、缩松及残留在钢中的气孔或非金属夹杂物，都破坏了金属的连续性，从而恶化钢的性能。它们都是铸钢宏观组织中必须控制的缺陷。

(2) 铸钢的铸态组织

魏氏组织铁素体和粗大的奥氏体晶粒是亚共析铸钢典型的铸态组织。

铸钢的凝固是个连续的快速冷却过程。它不同于缓慢冷却或等温过程，从而使冷却时的相变不按照平衡态的转变规律，即在未达到真正共析成分前已发生了共析转变，得到伪共析组织。在亚共析钢中，进一步提高冷速甚至可形成一系列如贝氏体或马氏体的非平衡组织。

先共析铁素体是过冷奥氏体在稍低于 Ar_3 以下时，在奥氏体晶界上形成的扩散型高温转变产物，随着冷速的变化，它可以呈晶界块状、晶界网状或魏氏组织片状三种形态。

在亚共析钢中，铁素体在奥氏体晶界或晶内成核并沿母相奥氏体一定的惯习面 {111}，析出片状铁素体，在晶界呈羽毛状或晶内等边三角形状，得到与珠光体共存的混合组织，即铁素体魏氏组织。随冷速增加，铁素体变厚变疏，甚至转变成其他非平衡组织。过缓或过快的冷速均会抑制它的产生。随着含碳量的增加，珠光体量增多，魏氏组织铁素体渐趋不明显，低中合金铸钢与碳钢具有相似的宏观组织，但由于化学成分及冷速的影响，其铸态组织可由珠光体、细珠光体、贝氏体、马氏体，以及块状或片状铁素体组成。

铸钢件在凝固过程中，奥氏体沿截面厚度方向长出不同形状的晶粒。截面越厚，冷速越慢，柱状晶和等轴晶越长大，按晶粒度标准评级常大于1级。粗大的二次组织将得到粗大的铸态组织，它将明显地影响热处理后的组织，从而影响室温性能。

(3) 热处理后组织

铸钢件由于截面厚薄相差悬殊，体积较大，因此热处理工艺一般较简单。常用的热处理方式为：退火、正火、回火、调质，也可进行表面化学热处理。但由于铸件的成分偏析严重，致其局部的组织转变较复杂，各部位的显微组织可能有所不同。结构用铸钢件常用的热处理工艺类型及金相组织见表7.9-2。

1.3 金相检验

金相试样一般取自单铸或附铸试块上，宏观组织试片或断口取自铸件本体。试样的选取应有代表性和针对性，并应注意：其宏观组织和缺陷的分布会因顺序凝固而呈方向性，其微观组织则由于成分偏析而呈现不均匀。

(1) 宏观组织检验

用酸蚀法可显示铸件的宏观组织，成分不均匀性及冶金或铸造缺陷。宏观组织显示的常用侵蚀液及适用范围参见本篇第3章“钢铁酸蚀侵蚀试剂”，宏观组织及缺陷在酸蚀试片上的特征见表7.9-3。

(2) 微观组织检验

1) 铸造碳钢的金相检验 晶粒度和非金属夹杂物的评级可按 GB/T 8493—1987《一般工程用铸造碳钢金相》，参照 GB/T6394—1986《金属平均晶粒度测定方法》。以 ZG310—570 铸钢为例，在铸态和不同热处理状态下的显微组织见表7.9-4。

铸造碳钢中非金属夹杂物的测定标准中共分五个级别。在100倍显微镜下，取视场直径79.8 mm，选取最严重视场与标准图片比较后评级。如有特殊需要，也可取不同视场下的平均级别来评级，可参照 GB/T10561—1989《钢中非金属夹杂物显微评定方法》)。

2) 无损金相检验及其他 由于铸钢件体积较大，对于大型或不能破坏的铸件需要进行金相检验时，可直接在铸件上选择试验点，然后进行手工或机械磨抛，侵蚀后在显微镜下观察。目前生产的各种现场金相检查仪均具有试样制备、观察和照相的全套功能，可达到制样迅速、组织观察或记录清晰的目的。另一种采用胶膜（如 AC 纸）复型的方法，同样可获得与直接观察试样相接近的效果，且具有可保存和重复观察或照相等优点。

(3) 断口检验和分析

铸钢断口检验的对象主要是含有冶金或铸造缺陷的断口及影响力学性能的某些不正常断口。它常作为分析断裂原因或缺陷性质的重要手段之一。断口中常见铸造和冶金缺陷的断口形貌特征见表7.9-5。



表 7.9-2 结构用铸钢件的热处理方式及其组织形貌

类别	主要目的	规范	金相组织	应用范围
消除应力退火	消除内应力，防止开裂	加热至 Ac_1 以下 100 ~ 200℃保温后缓冷	仍为铸态组织	一般铸钢件常用
高温扩散退火	成分和组织均匀化	加热至 Ac_3 以上 120 ~ 200℃长时间保温后空冷	均匀的再结晶组织，但晶粒粗，表面氧化脱碳	要求高的高合金钢铸件
完全退火	软化基体，消除应力，细化组织	加热至 Ac_3 以上 30 ~ 60℃保温炉冷	消除铸态组织，得到细化的铁素体和珠光体	所有牌号铸件的预处理
不完全退火	降低硬度，改善切削性能，消除应力	加热至 Ac_1 ~ Ac_3 之间保温后炉冷	部分组织转变和细化	要求不高铸件的退火处理
正火	得到高于退火态的力学性能	加热至 Ac_3 以上 30 ~ 60℃保温后空冷	组织更均匀、细小，可为铁素体和珠光体或贝氏体、马氏体的混合组织	一般要求铸件的交货态
淬火	提高硬度，满足回火的力学性能	加热至 Ac_3 以上 20 ~ 50℃保温后快冷	使碳化物溶解，得到贝氏体或马氏体组织	碳钢和低、中、高合金钢铸件
回火	消除淬火应力，调整韧塑性与强度的配合，淬火加高温回火称调质	Ac_1 以下不同温度保温后空冷	回火索氏体（高温回火）或回火马氏体（低温回火）	力学性能要求较高的铸件淬、正火后的后续工序

表 7.9-3 宏观组织及缺陷在酸蚀试片上的特征

组织或缺陷	分布	酸蚀面上的形态
树枝晶 晶粒和晶区	整个试样表面 一般为中心等轴粗晶，外围柱状晶，呈对称或不对称分布，也可能整个截面全为等轴晶或柱状晶	呈方向或无方向性的树枝状 柱状晶基本垂直于铸型壁，晶界、晶区均明显
偏析	分布较广	小黑点、小孔洞或由它们组成的区域
气孔	局部分布在表面或次表面	梨形或椭圆形空洞。小孔成群则称蜂窝状气孔
针孔	垂直于铸壁分布	垂直排列的圆、条形孔洞，沿柱状晶走向。深入皮下，则称皮下针孔
缩孔（残余）	单个，集中分布，体积大	形状极不规则的空洞，外露于空气，周围有疏松和孔洞聚集，偏析严重
缩松	集中，或堆在缩孔底部或厚截面内部	形状不规则的空洞群
热裂纹	局部分布于厚薄截面处	若干穿透或不穿透裂纹，曲折且不连续，沿原奥氏体晶界或枝晶间走向
冷裂纹	局部分布于薄壁处	较平直，穿透裂纹
鱼眼白点	近截面中央，垂直于拉应力方向	细，短发纹状
非金属夹杂物	局部，无规律	不同形状和耐蚀程度的小黑点或叫小、孔洞群

表 7.9-4 ZG310 – 570 铸钢不同状态下的显微组织

状态		热处理温度/℃	显微组织及其特征
铸态			珠光体、铁素体，部分铁素体沿奥氏体晶界呈网状分布
退火	非正常	Ac_1 ~ Ac_3	珠光体、铁素体、残留铸态组织
	正常	Ac_3 + 50 ~ 150	珠光体、铁素体
	非正常	Ac_3 + 150 以上	珠光体、铁素体（组织粗化）
正火		Ac_1 ~ Ac_3	珠光体、铁素体、残留铸态组织
		Ac_3 + 50 ~ 150	珠光体、铁素体
		Ac_3 + 150 以上	珠光体、网状分布的铁素体（组织粗化）
调质	非正常	Ac_1 ~ Ac_3 水淬 + 回火	回火索氏体、未溶铁素体
	正常	Ac_1 + 30 ~ 50 水淬 + 回火	回火索氏体
	非正常	Ac_1 + 50 以上水淬 + 回火	回火索氏体（组织粗化）

表 7.9-5 缺陷的断口特征

缺陷	断口形貌
偏析	短杆状，较光滑的条带（高倍下有时可见成串夹杂）
气孔	单个或成束，内壁光滑的条形（外露时带有氧化色）
针孔	条形孔洞，内壁光滑，不露头，呈银灰色
缩孔	呈管状，表面粗糙，严重氧化，常见发达的树枝晶和夹杂物堆积
缩松	内壁粗糙，不露头，可见树枝晶
热裂纹	露头的氧化严重；表面起伏，圆滑
冷裂纹	未氧化的呈灰色纤维状或沿原奥氏体晶粒开裂呈岩石状
非金属夹杂物	成堆分布的颗粒群，有的呈黄绿色

2　铸铁的金相检验

铸铁是一种含碳量的质量分数大于 2.11% 的铁碳合金。铸铁中的碳可以固溶、化合和游离三种状态存在。在铸铁的凝固、结晶和随后的热处理过程中，碳的存在状态还会发生变化，从而影响到铸铁的组织和性能。在工业铸铁中，除碳、硅以外，还含有锰、硫、磷等其他元素。特殊性能的合金铸铁分别含有铬、钼、铜、镍、钨、钛、钒等合金元素。铸铁的显微组织主要由石墨和金属基体组织所构成。

由于铸铁组织中的石墨比较柔软，有些石墨的颗粒尺寸较大，甚至结构较松散，应特别注意防止在铸铁试样制备过程中产生石墨剥落、石墨曳尾，或抛光不足等制样缺陷，以免有碍对铸铁石墨和组织的正常检验。

铸铁金相测试的基本内容应包括：①对石墨形态、大小和分布的分析；②对基体中各种组织组成物形态、分布和数量及其相互配置的分析；⑧对铸造、热处理及其他工艺因素所引起的缺陷的判别和分析；④对铸铁断口的宏观和微观分析；⑤对铸铁的成分、组织、性能和生产工艺的综合分析。

在工业生产中，通常根据铸铁中碳的存在状态、石墨的形态特征及铸铁的性能特点，将铸铁分为白口铸铁、灰口铸铁、球墨铸铁以及其他类型的铸铁。

2.1　铸铁的显微组织

1）石墨形态　除白口铸铁外，各种铸铁都具有其特有形状的石墨。即使在同种铸铁中，各种石墨的形状差别也很大。石墨的几何形状可以用石墨形态来表示。石墨形态既是石墨形状的表征，又是对石墨形状的分类。

我国国家标准 GB/T 9441—1988《球墨铸铁金相检验》通过测试石墨面积率来定量地划分石墨形态。

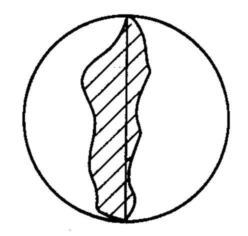
所谓石墨面积率是指石墨截面的实际面积与石墨最小外接圆面积的比率。

在测试和计算石墨面积率时，须将石墨适当放大，用剪纸称重法求得。也可用图像分析仪或其他方法测试。当用几何方法作石墨的外接圆时，应以石墨的最大投影长为直径作圆。当上述方法所作的圆不能包容整个石墨时，则采用三角形法作外接圆，见图 7.9-4。

石墨面积率反映了石墨截面的几何形状接近理想圆面积的程度。根据石墨面积率值可以将铸铁的石墨划分为球状、团状、团絮状、蠕虫状和片状五种形态，石墨形态与石墨面积率的对应关系见表 7.9-6。

2）石墨大小及其分级　在铸铁中，石墨的大小或长度往往存在着较大的差异。石墨的几何尺寸可以用其大小（长度）来表示。石墨大小（长度）分级既是石墨几何尺寸的表征，也是对石墨大小的分类。这种分级必须反映石墨大小（长度）对铸铁性能影响的基本规律。

国家标准 GB/T 7216—1987《灰铸铁金相》和 GB/T 9441—1988《球墨铸铁金相检验标准》等效采用了国际标准 ISO 945—1975（E）《铸铁石墨显微组织的分类》的分类方法。这种方法规定的石墨大小（长度）分级，见表 7.9-7。


(a) 以石墨最大投影长为直径作图

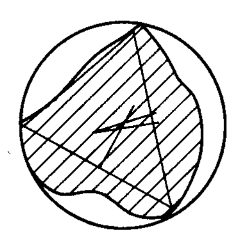

(b) 求三角形中心作圆

图 7.9-4　石墨最小外接圆作图法

表 7.9-6　石墨形态与石墨面积率对照表

石墨形态	球状	团状	团絮状	蠕虫状	片状
石墨面积率	>0.81	0.61～0.80	0.41～0.60	0.10～0.41	<0.10

表 7.9-7　石墨大小（长度）分级（100×）

级别	片状石墨长度/mm	球状石墨球径/mm
1	<100	—
2	>50～100	—
3	>25～50	>25～50
4	>12～25	>12～25
5	>6～12	>6～12
6	>3～6	>3～6
7	>1.5～3	>1.5～3
8	≤1.5	≤1.5

2.2　基体组织及显示方法

在金相分析中，常将除石墨以外的部分统称为基体。

1）基体组织　铸铁在铸态或正火、退火态下的基体组织有铁素体、珠光体和奥氏体，有时会出现渗碳体、莱氏体和磷共晶。通过适当的热处理，可以获得贝氏体、马氏体及其回火组织，有时在铸态下也可获得某些热处理状态下的组织。铸铁中各种组织的形态特征及性能特点见表 7.9-8。

2）显示方法　在显示铸铁的基体组织时，常采用化学侵蚀法。最常用的化学侵蚀剂是硝酸酒精溶液和苦味酸酒精溶液。有时可采用染色剂进行热染侵蚀。在作光学金相测试时，还可以采用氧化法、电解侵蚀法。为了鉴别一些形态、色彩相近的组织，可借助暗场、偏光、相衬等特殊的光学装置，或同时辅以显微硬度法等手段。

2.3　白口铸铁

当铁水按 $Fe\text{-}Fe_3C$ 亚稳定系相图结晶时，仅有极少量的碳溶于铁素体中，绝大部分碳以碳化物状态存在。白口铸铁的断口呈银白色。其性能特点是高硬度、高耐磨性。

（1）白口铸铁的分类

1）亚共晶白口铸铁　$w_C<4.3\%$，共晶度 <1。一次结晶后的组织为初生奥氏体和共晶莱氏体。在二次结晶过程中，奥氏体转变成珠光体。在室温下的组织为莱氏体和珠光体。

2）共晶白口铸铁　$w_C=4.3\%$，共晶度为 1，一次结晶后的组织为共晶莱氏体。在二次结晶过程中，奥氏体向珠光体转变，其室温组织为莱氏体。

3）过共晶白口铸铁 $w_C>4.3\%$，共晶度 >1。一次结晶后的组织为初生渗碳体和共晶莱氏体。在二次结晶过程中，随着奥氏体向珠光体转变，其室温下的组织为渗碳体和莱氏体。

（2）生产中常用的白口铸铁

在工业生产中，白口铸铁主要用于抗磨条件下。应用最多的是冷硬白口铸铁和高铬白口铸铁。

1）冷硬白口铸铁　它是利用金属型或冷铁对铁水的激冷作用而获得的。由于激冷作用，在距激冷表面一定深度内为白口组织。冷硬白口铸铁的特点是表面硬度高而心部具有稍高的韧性，常用于冶金轧辊和发动机凸轮等。

① 冷硬白口铸铁的金相组织　自激冷表面至心部存在三个组织区域。

a）白口区。此区呈全白口组织。生产中一般选用亚共晶或共晶白口组织。



表 7.9-8　铸铁中各种组织的形态特征和性能特点

组织名称	形态特征	性能特点
铁素体	是碳（或同时少量硅）溶于 α-Fe 中形成的固溶体。其最大含碳量 $\omega_c = 0.02\%$。经硝酸酒精溶液侵蚀后，可显示铁素体晶粒。铁素体常分布在石墨周围	塑性和韧性高，强度和硬度低
渗碳体	是铁和碳的化合物，即 Fe_3C。当存在合金元素时，可能形成合金渗碳体或碳比物。经硝酸酒精溶液侵蚀后仍呈白色；经碱性苦味酸钠水溶液侵蚀后呈棕色硬度高，脆性大，无塑性和韧性	
珠光体	是铁素体与共析渗碳体组成的机械混合物。铁素体和渗碳体呈层片状交错排列。经硝酸酒精溶液侵蚀后，在高倍下可见到层片状结构	性能介于铁素体与渗碳体之间
奥氏体	是碳（或同时少量硅）溶于 γ-Fe 中形成的固溶体。其最大含碳量为：$\omega_c = 2.11\%$。当铸铁中含有扩大 γ 区的合金元素（如镍、锰等）时，可在室温得到奥氏体。经氯化高铁盐酸溶液侵蚀后，可见到晶粒	强度和硬度较低，塑性高
莱氏体	是渗碳体与共晶奥氏体组成的机械混合物。室温下，莱氏体由渗碳体与珠光体，或渗碳体与铁素体构成。经硝酸酒精溶液侵蚀后呈骨骼状或峰窝状	硬度高，耐磨性好，但韧性低
磷共晶	是磷化铁与奥氏体或磷化铁与奥氏体和渗碳体组成的二元共晶体或三元共晶体。经硝酸酒精溶液侵蚀后，呈边界向内凹陷的多边形。在白亮的磷化铁基体上分布着奥氏体分解产物	硬度高，耐磨性好，脆性大
上贝氏体	球墨铸铁中的上贝氏体实际上是铁素体。由于这种铁素体总是伴有大量稳定的高碳残余奥氏体，故常称为奥氏体-贝氏体组织。经硝酸酒精溶液侵蚀后呈羽毛状	强度、塑性和韧性均较高
下贝氏体	是碳在 α-Fe 中的过饱和固溶体，在其内部，碳化物沿 α-Fe 特定的位向析出，经硝酸酒精溶液侵蚀后呈纤细的黑针状	强度和硬度高，塑性和韧性较低
马氏体	是碳在 α-Fe 中的过饱和固溶体，经低温回火后为回火马氏体。经硝酸酒精溶液侵蚀后，呈“竹叶”状，常呈“Z”字形分布，一般为高碳马氏体	强度和硬度很高，塑性和韧性很低

b）麻口区。组织为珠光体、渗碳体和片状石墨。这是白口与灰口的过渡区。

c）灰口区。组织为珠光体和片状石墨。这完全是灰口铸铁的组织。

② 冷硬铸铁的金相测试　主要是对白口区组织的测试。一般包括以下内容。

a）石墨。当铁水的含硅量过高或浇注温度过低时，往往在白口区内析出呈点状分布的石墨。这将降低铸铁的硬度和耐磨性。为此，应控制点状石墨的数量和分布。

b）白口层深度。是指从激冷面开始，与激冷方向垂直的白口深度。一般从表面测量至出现麻口处为止。白口层深度是保证铸铁使用寿命的主要因素。

c）白口组织。是指莱氏体组织的细密程度和碳化物的块度。在硬度相近的条件下，莱氏体愈细密，铸铁的耐磨性愈高。

白口铸铁也可采用淬火、回火处理和等温淬火处理，以得到回火马氏体和贝氏体组织。

2）高铬白口铸铁　为克服普通白口铸铁的脆性，并进一步提高铸铁的耐磨性，通常加入较高含量的铬（一般 $\omega_C = 12\% \sim 30\%$）和其他一些合金元素而获得高铬白口铸铁。这种铸铁已广泛用于破碎、研磨、物料运输和冶金设备上。

① 高铬白口铸铁的金相组织　在铸态下，这种铸铁的组织一般为马氏体和碳化物及少量残余奥氏体，有时会存在少量珠光体。高铬白口铸铁经淬火、回火处理后获得回火马氏体基体组织。在高铬白口铸铁中，除有大量共晶碳化物外。还会出现数量较多的呈点状分布的二次碳化物。

② 高铬白口铸铁的金相检验

a）共晶碳化物。在铸铁中，随着含铬量增加，共晶碳化物由 $(Fe,Cr)_3C$ 型转变成（$(Fe,Cr)_7C_3$ 型。高铬白口铸铁的共晶碳化物为 $(Fe,Cr)_7C_3$ 型，这种碳化物不仅硬度较 $(Fe,Cr)_3C$ 型碳化物高，而且呈孤立的杆状或菊花状分布，有利于维护基体的连续性。而 $(Fe,Cr)_3C$ 型碳化物一般呈网状分布，对基体造成隔离作用。高铬铸铁的共晶碳化物一般体积分数为 20% 左右。过少的共晶碳化物降低铸铁的耐磨性。

b）马氏体。热处理型高铬白口铸铁必须获得马氏体基体。在显微镜下，马氏体呈隐针状。马氏体的高硬度可以抵御磨料的切削作用。此外，马氏体还能充分发挥其支撑共晶碳化物的作用。马氏体基体适用于要求高抗磨性的工况。

c）二次碳化物。高铬白口铸铁热处理后往往存在一定数量的二次碳化物，它是从奥氏体中析出，呈点状分布。其数量与淬火温度和冷速有关。当大量二次碳化物从奥氏体中析出时，降低碳及合金元素在马氏体中的过饱和度，使马氏体的硬度降低。但如抑制二次碳化物从奥氏体中析出，或析出量过少，则增加过冷奥氏体的稳定性，淬火后不能全部得到马氏体，同样会使硬度降低。正确的热处理工艺必须通过控制二次碳化物的析出，既保证过冷奥氏体全部转变成马氏体，又保证马氏体具有高硬度。

2.4　灰铸铁

灰铸铁是工业上应用最广泛的铸铁，其生产工艺简单，成本低廉，还具有良好的铸造性能和优良的耐磨性、减震性以及低的缺口敏感性。灰铸铁的断口呈深灰色。

（1）灰铸铁的牌号

灰铸铁的牌号是按其强度指标划分的。生产上，提高灰铸铁强度的主要手段是孕育处理和合金化。因此，常将灰铸铁分成普通灰铸铁、孕育铸铁和合金铸铁三大类。国家标准 GB/T 9439—1988《灰铸铁件》规定的牌号见表 7.9-9。

表 7.9-9　单铸试棒的牌号及抗拉强度

牌号	最小抗拉强度 δ_b/MPa	牌号	最小抗拉强度 σ_b/MPa
HT100	100	HT250	250
HT150	150	HT300	300
HT200	200	HT350	350



(2) 灰铸铁的金相组织

1) 石墨分布　灰铸铁的显微组织特征是石墨呈片状。国家标准 GB/T 7216—1987《灰铸铁金相》将灰铸铁的片状石墨分为 A 型、B 型、C 型、D 型、E 型和 F 型。这六种类型的石墨分布形状分别为片状、菊花状、块片状、枝晶点状、枝晶片状和星状。其形状特征及形成原因见表 7.9-10。

2) 珠光体的片间距　在灰铸铁中，珠光体一般呈片状。珠光体的片间距决定于奥氏体的成分和晶粒大小以及奥氏体共析转变的过冷度等因素。珠光体的片间距愈小，铸铁的强度愈高。一般将珠光体的片间距分成 4 个级别，见表 7.9-11。

3) 碳化物形态　通常将灰铸铁中的碳化物形态分为条状、块状、网状和莱氏体状碳化物，其形态特征见表 7.9-12。

4) 磷共晶形态　通常将灰铸铁的磷共晶分为二元磷共晶、三元磷共晶、二元磷共晶-碳化物复合物、三元磷共晶-碳化物复合物四种形态。其形态特征见表 7.9-13。

表 7.9-10　各种石墨分布的形状特征及形成原因

石墨分布类型	形状特征	形成原因
A	片状石墨呈均匀分布	共晶或接近共晶成分的铁水在较小的过冷变下形成
B	片状与点状石墨聚集成菊花状分布	共晶或接近共晶成分的铁水在较大的过冷度下形成
C	部分带尖角块状、粗大片状初生石墨及小片状石墨	过共晶成分的铁水在较小的过冷度下形成
D	点、片状枝晶间石墨呈无向分布	亚共晶成分的铁水在较强烈的过冷变下形成
E	短小片状枝晶间石墨呈有向分布	亚共晶成分的铁水在较大的过冷度下形成
F	星状（或蜘蛛状）与短片状石墨混合均匀分布	过共晶成分的铁水在较大的过冷度下形成

表 7.9-11　珠光体片间距分级

级别	名称	放大 500 倍下的片间距
1	索氏体型珠光体	铁素体与渗碳体难以分辨
2	细片状珠光体	≤1 mm
3	中等片状珠光体	>1～2 mm
4	粗片状珠光体	>2 mm

表 7.9-12　碳化物形态分类

碳化物形态	形态特征	形成过程
条状碳化物	碳化物呈长条状与针状，往往具有一定的方向性	从液体中直接析出，属初生碳化物
块状碳化物	碳化物呈无规则块状	从液体中直接析出，属初生碳化物，也可能在结晶残液中形成
网状碳化物	碳化物呈连续或断续网状，分布在共晶团边界上	一般为亚共晶成分铁水在析出奥氏体后于共晶转变时形成，也可能从奥氏体中析出
莱氏体型碳化物	碳化物呈鱼骨状，与珠光体组成共晶体	在共晶转变过程中形成

表 7.9-13　磷共晶形态分类

磷共晶形态	形态特征	组织说明
二元磷共晶	基体为铁素体，其上均匀分布着球状或点状磷化铁	由磷化铁和奥氏体分解产物（珠光体或铁素体、石墨）组成共晶体
三元磷共晶	基体为铁素体，其上不均匀分布着球状或点状磷化碳	由磷化铁、奥氏体分解产物、碳化物组成共晶体。碳化物与磷化铁无明显边界
二元磷共晶-碳化物复合物	二元磷共晶与块状或条状碳化物构成复合物	磷共晶与碳化物之间形成明显的边界线
三元磷共晶-碳化物复合物	三元磷共晶与块状或条状碳化物构成复合物	磷共晶与碳化物之间形成明显的边界线

5) 共晶团　灰铸铁在共晶结晶后，形成由奥氏体和片状石墨簇所组成的共晶团。由于在共晶团边界上常聚集着富磷的偏析物和杂质，因此可以采用某些侵蚀剂将共晶团显示出来。共晶团数主要决定于铁水共晶结晶时的石墨晶核数目和过冷度。生产上，一般采用孕育处理来获得细小的共晶团。在灰铸铁中，共晶团愈细小，铸铁的力学性能愈高。共晶团数是指在放大 10 倍或 40 倍下，ϕ70 mm 视场内的共晶团个数。此外，共晶团数还可以用每平方厘米视场面积内的共晶团数来表示，并据此进行数量分级，见表 7.9-14。

表 7.9-14　灰铸铁共晶团数量分级

级别	ϕ70 mm 图片中共晶团数量/个		单位面积中实际共晶团数量/个·cm^{-2}
	放大 10 倍	放大 40 倍	
1	>400	>25	>1 040
2	≈400	≈25	≈1 040
3	≈300	≈19	≈780
4	≈200	≈13	≈520
5	≈150	≈9	≈390
6	≈100	≈6	≈260
7	≈50	≈3	≈130
8	<50	<3	<130

(3) 灰铸铁金相测试要点

1) 国家标准规定的主要测试项目　国家标准 GB/T7216—1987《灰铸铁金相》规定的主要测试项目如下。

① 石墨

a) 分布形状　有 A（片状）、B（菊花状）、C（块片状）、D（枝晶点状）、E（枝晶片状）和 F（星状）六种。

b) 长度（mm）　分 >100（石长 100）、>50～100（石长 75）、>25～50（石长 38）、>12～25（石长 18）、>6～12（石长 9）、>3～6（石长 4.5）、>1.5～3（石长 2.5）和≤1.5（石长 1.5）八级。

② 珠光体

a) 片间距　分索氏体型珠光体、细片状珠光体、中等片状珠光体和粗片状珠光体四级。

b) 体积分数（%）　分≥98（珠 98）、<98～95（珠 95）、<95～85（珠 90）、<85～75（珠 80）、<75～65 珠 70）、<65～55（珠 60）、<55～45（珠 50）和<45（珠 40）八级。

③ 碳化物

a) 分布形状　有针条状、网状、块状、莱氏体状四种。

b）体积分数（%） 分≈1（碳 1）、≈3（碳 3）、≈5（碳 5）、≈10（碳 10）、≈15（碳 15）和≈20（碳 20）六级。

④ 磷共晶

a）类型 有二元磷共晶、三元磷共晶、二元磷共晶-碳化物复合物和三元磷共晶-碳化物复合物四种。

b）分布形状 有孤立块状、均匀分布、断续网状和连续网状四种。

c）体积分数（%） 分≈1（磷 1）、≈2（磷 2）、≈4（磷 4）、≈6（磷 6）、≈8（磷 8）和≥10（磷 10）六级。

⑤ 共晶团数量（见表 7.9-14）

2）测试方法

① 试样的制取 根据 GB/T 7216—1988 标准的要求，金相试样一般取自 ϕ30 mm 单铸拉伸试棒。试样磨面距试棒端部至少 10 mm。不允许直接从浇口或冒口上切取金相试样。切割试样时，应注意保证不破坏基体组织。在制备金相试样时，应防止石墨剥落、污染和曳尾。试样表面应光洁、无划痕、无氧化层。

② 视场的选择

a）试样的受检位置主要是在相当于试棒半径的 1/2 处。在进行显微观察时，应首先通观整个受检面，然后按大多数视场所显示的图像，对照级别图进行评定。

b）视场面积为 ϕ70 mm 圆面积。在评定石墨分布形状、石墨长度、珠光体数量、碳化物数量、磷共晶分布和数量时，选用的放大倍数为 100 倍。在评定珠光体片间距、碳化物分布形状、磷共晶类型时，选用的放大倍数为 500 倍。

③ 评定石墨分布和长度时的注意事项

a）在评定石墨分布形状时，若视场中存在几种不同形状的石墨，则应分别注明每种石墨的相对含量。

b）在评定石墨长度时，应选择有代表性的视场，一般以其中最长的三条石墨长度的平均值作为该视场的石墨长度。单条石墨长度是指石墨两端点的直线距离。评定石墨长度时，被测试的视场不少于 3 个。同时，同一试样有不同类型的石墨碳的长度时应分别评定。

④ 侵蚀剂的选择 在显示基体组织时，一般采用硝酸酒精溶液（2+98）～（4+96）。鉴别磷共晶和碳化物的染色剂一般采用碱性高锰酸钾溶液或碱性赤血盐溶液，显示共晶团的侵蚀剂见表 7.9-15。

表 7.9-15 灰铸铁共晶团侵蚀剂

序号	成分
1	氯化铜 1 g，氯化镁 4 g，少量水溶解，盐酸 2 mL，酒精 100 mL
2	硫酸铜 4 g，盐酸 20 mL，水 20 mL
3	氯化铜 3 g，氯化铁 1.5 g，硝酸 2 mL，盐酸 2 mL，酒精 100 mL

2.5 球墨铸铁

在铸铁中，当石墨呈球状时，石墨对金属基体连续性的破坏作用最小。同时，球状石墨不像片状石墨那样给基体造成应力集中现象。这就使得球墨铸铁比灰铸铁具有高得多的强度、塑性和韧性。

（1）球墨铸铁的牌号

球墨铸铁的牌号是按其所具有的性能指标划分的。获得球墨铸铁的主要手段是球化处理和孕育处理。合金化和热处理是进一步提高球墨铸铁性能的重要措施。国家标准 GB/T1348—1988《球墨铸铁件》按试块形式（单铸和附铸）将球墨铸铁的牌号分成两个类别。单铸的牌号见表 7.9-16。附铸的牌号见表 7.9-17。

（2）球墨铸铁的金相组织

1）石墨及石墨球化率 球墨铸铁的显微组织特点是石墨呈球状。但在大多数球墨铸铁中，总伴有大量团状石墨。在使用稀土镁作球化剂的情况下，往往会出现较多的团絮状石墨，甚至还有少量蠕虫状石墨。石墨球化率是指石墨球化的程度，它是对视场内所有石墨进行综合评价的结果。可采取以下方法计算石墨球化率。

① 确定视场内各种石墨的球状修正系数 国家标准 GB/T 9441—1988《球墨铸铁金相检验》对各种石墨形态所规定的球状修正系数见表 7.9-18。

表 7.9-16 单铸试块的球墨铸铁牌号

牌号	抗拉强度 δ_b/MPa	伸长率 δ/%	主要金相组织
QT400-18	400	18	铁素体
QT400-15	400	15	铁素体
QT450-10	450	10	铁素体
QT500-7	500	7	铁素体+珠光体
QT600-3	600	3	珠光体+铁素体
QT700-2	700	2	珠光体
QT800-2	800	2	珠光体或回火组织
QT900-2	900	2	贝氏体或回火组织

表 7.9-17 附铸试块球墨铸铁的牌号

牌号	铸件壁厚	抗拉强度 δ_b/MPa	伸长率 δ/%	主要金相组织
QT400-18A	>30～60 >60～00	390 370	18 12	铁素体
QT400-15A	>30～60 >60～200	390 370	15 12	铁素体
QT500-7A	>30～60 >60～200	450 420	7 5	铁素体+珠光体
QT600-3A	>30～60 >60～200	600 550	3 1	珠光体+铁素体
QT700-2A	>30～60 >60～200	700 650	2 1	珠光体

表 7.9-18 石墨形态及其球状修正系数

石墨形态	球状	团状	团絮状	蠕虫状	蠕虫状片状
石墨面积率	≥0.81	0.80～0.61	0.60～0.41	0.40～0.21	≤0.20
球状修正系数	1.0	0.8	0.6	0.3	0

② 计算石墨球化率 根据视场内各种石墨的数量及各种石墨的球状修正系数，按下式计算球化率 S_G

$$S_G=\frac{1\times n_{1.0}+0.8\times n_{0.8}+0.6\times n_{0.6}+0.3\times n_{0.3}+0\times n_0}{n_{1.0}+n_{0.8}+n_{0.6}+n_{0.3}+n_0}\times 100\%$$

式中，$n_{1.0}$、$n_{0.8}$、$n_{0.6}$、$n_{0.3}$、n_0 分别表示表 7.9-18 中五种球状修正系数的石墨颗数。

石墨球化率是影响球墨铸铁力学性能的主要因素。

③ 球化分级 在检测球墨铸铁的球化率时，为简便起见，通常采用评定球化级别的方法来代替球化率的计算。球化分级是根据视场内各种石墨的相对数量及球化率的高低来划分的。国家标准将球墨铸铁的球化级别分为 6 级，见表 7.9-19。

2）珠光体分布特征 球墨铸铁的珠光体一般呈片状。在放大 500 倍下，按照珠光体中铁素体和渗碳体片的粗细，可分为粗片状珠光体（铁素体、渗碳体片间距较大），片状珠光体（铁素体、渗碳体片间距较小，但明显可辨）、细片状珠光体（铁素体、渗碳体片间距难以分辨）。

3）铁素体分布特征



表 7.9-19 球化分级

球化等级	各种石墨的分布情况	球化率/%
1	石墨呈球状，少量团状，允许极少量团絮状	≥95
2	石墨大部分呈球状，余为团状和极少量团絮状	90~95
3	石墨大部分呈团状和球状，余为团絮状，允许有极少量蠕虫状	80~90
4	石墨大部分呈团絮状和团状，余为球状和少量蠕虫状	70~80
5	石墨呈分散分布的蠕虫状和球状、团状、团絮状	60~70
6	石墨呈聚集分布的蠕虫状和片状，余为球状、团状、团絮状	不规定

① 牛眼状铁素体 一般出现在铸态或完全奥氏体化正火条件下（正火温度在 Ac_3 以上）。

② 块状铁素体 一般是经过不完全奥氏体化正火而形成的（正火温度在 Ac_1 与 Ac_3 之间）。

③ 网状铁素体 这种铁素体一般是经过二阶段正火而形成的（先加热至 Ac_3 以上，然后炉冷至 Ar_1 与 Ar_3 之间）。

4）磷共晶形态 按照磷共晶的形态特征，可将其分为二元磷共晶、三元磷共晶、二元磷共晶-渗碳体复合物和三元磷共晶-渗碳体复合物四种，其形态特征与表 7.9-13 所述相同，有时还会出现块状游离态磷化铁。

5）渗碳体的形态 按照渗碳体的形态特征，可将其分为条状，块状、网状、莱氏体型和针状渗碳体，其形态特征与表 7.9-19 相似。

（3）球墨铸铁金相测试要点

1）国家标准规定的主要测试项目 国家标准 GB/T 9441—1988（球墨铸铁金相检验）规定了铸态和正、退火态球墨铸铁的金相检验，其检验项目如下。

① 石墨

a）球化级别 分 1 级（石墨呈球状，少量团状，允许极少量团絮状，球化率不低于 95%），2 级（石墨大部分呈球状，余为团状和极少量团絮状，球化率 90%~95%）、3 级（石墨大部分呈团状和球状、余为团絮状，允许有极少量蠕虫状，球化率 80%~90%）、4 级（石墨大部分呈团絮状和团状，余为球状和少量蠕虫状，球化率 70%~80%）、5 级（石墨呈分散分布的蠕虫状和球状、团状、团絮状，球化率 60%~70%）和 6 级（石墨呈聚集分布的蠕虫状和片状及球状、团状、团絮状）等 6 个级别。

b）石墨大小 按石墨直径（mm）分 3 级（>25~50）、4 级（>12~25）、5 级（>6~12）、6 级（>3~6），7 级（>1.5~3）和 8 级（≤1.5）6 个级别。

② 珠光体

a）按珠光体的粗细可分为：粗片珠光体、片状珠光体和细片状珠光体 3 级。

b）体积分数（%）：分为 >90（珠 95）、>80~90（珠 85），>70~80（珠 75），>60~70（珠 65）、>50~60（珠 55）、>40~50（珠 45）、>30~40（珠 35）、≈25（珠 25）、≈20（珠 20）、≈15（珠 15）、≈10（珠 10）和≈5（珠 5）12 级。

③ 分散铁素体的数量（%）、分≈5（铁 5），≈10（铁 10）、≈15（铁 15）、≈20（铁 20）、≈25（铁 25）和≈30（铁 30）6 级。

④ 磷共晶数量 按其体积分数（%）分为：≈0.5（磷 0.5），≈1.0（磷 1.0）、≈1.5（磷 1.5）、≈2（磷 2）、≈2.5（磷 2.5）和≈3（磷 3）6 级。

⑤ 渗碳体数量 按其体积分数（%）分为：≈1（渗 1）、≈2（渗 2）、≈3（渗 3），≈5（渗 5）和≈10（渗 10）5 级。

2）测试方法

① 试样的制取 金相试样一般取自供测试力学性能用的单铸试块或附铸试块。必要时，也可在铸铁本体上截取。在截取金相试样过程中，应防止组织变化。在制备金相试样时，应防止石墨脱落、污染和曳尾。试样表面应光洁、无划痕。

② 视场的选择

a）在测试石墨球化级别或球化率时，首先通观整个受检面，然后从差的视场开始，连续观察 5 个视场，以其中 3 个差的视场的多数作为评定依据。在测试石墨大小、珠光体数量、分散分布的铁素体数量时，应以大多数视场为评定依据。在测试磷共晶和渗碳体数量时，应以含量最多的视场评定。

b）视场面积为 ϕ70 mm 圆面积。测试时的放大倍数除珠光体粗细采用 500 倍外，其余项目采用 100 倍。

③ 计算球化率的注意事项

a）在计算石墨颗数时，被视场周界切割的石墨不应计人。在放大 100 倍下，少量 <2 mm 的石墨也不应计人。如果大部分石墨 <2~12 mm，则应参照表 7.9-20 调整放大倍数。视场内的石墨一般不得少于 20 颗。

表 7.9-20 石墨尺寸及选择的放大倍数

100 倍下石墨直径/mm	>12.5~25	>6~12.5	>3.0~6.0	>1.5~3.0	≤1.5
选择放大倍数	25	50	100	200	400

b）球化率的计算一般仅用于对评定结果有争议或仲裁场合。在金相检验时，应采取对照标准图片的方法评定球化级别或球化率。

c）在计算或评定球化率时，若视场内出现开花状、珊瑚状、碎块状之类的缺陷石墨时，则应在报告中另行注明这些石墨的名称、分布和数量。

d）供鉴别渗碳体和磷共晶的染色侵蚀剂一般采用碱性高锰酸钾溶液或碱性赤血盐溶液。

（4）球墨铸铁几种常见的铸造缺陷

1）球化不良和球化衰退 球化不良和球化衰退的显微组织特征是除球状石墨外，出现较多蠕虫状石墨。产生球化不良的原因是铁水含硫量过高，球化剂残余量不足或铁水氧化。产生球化衰退的原因是经球化处理的铁水随着时间的延长，铁水中球化剂的残余量逐渐减少，以致不能起到球化的作用。球化不良和球化衰退的球墨铸铁铸件只能报废。

2）石墨飘浮 石墨飘浮的金相组织特征是石墨大量聚集，往往出现开花状。常见于铸件的上表面或泥芯的下表面。形成原因主要是碳当量过高以及铁水在高温液态时停留时间过长。因此，在壁厚较大的铸件上容易出现。石墨飘浮降低铸件的力学性能。

3）夹渣 球墨铸铁的夹渣一般是指呈聚集分布的硫化物和氧化物。在显微镜下，为黑色不规则形状的块状物或条带状物，常见于铸件的上表面或泥芯的下表面。夹渣可能是由于扒渣不尽而混入的一次渣，也可能是由于浇注温度过低，铁水表面氧化而形成的二次渣。具有夹渣的铸件，力学性能低。严重时，使铸件渗漏。

4）缩松 缩松是指在显微镜下所见到的微观缩孔。缩



松分布在共晶团的边界上，呈向内凹陷的黑洞。形成原因是铁水在凝固时，铸型对石墨化膨胀的阻力太小，铸件外形胀大，使共晶团之间的间隙较大，凝固时又得不到外来液体的补充而留下显微孔洞。缩松破坏了金属的连续性，降低力学性能，严重时引起铸件渗漏。

5）反白口　反白口的组织特征是在共晶团的边界上出现许多呈一定方向排列的针状渗碳体。一般位于铸件的热节部位。形成原因可能是铁水凝固时存在较大的成分偏析，并受到周围固体的较快的冷却，促进了渗碳体的形成。这种缺陷与铁水中残余稀土量过高和孕育不良有关。在反白口区域内，往往都存在较多的显微缩松。

2.6　其他类型的铸铁

（1）蠕墨铸铁

蠕墨铸铁的石墨呈蠕虫状，其特征是石墨大部分表现为彼此孤立、两侧不甚平整、端部圆钝。蠕虫状石墨的形态界于片状石墨和球状石墨之间，蠕墨铸铁力学性能界于灰铸铁和球墨铸铁之间，此外，蠕墨铸铁还具有良好的导热性和抗热疲劳性能。

蠕墨铸铁的牌号是按照其所具有的强度指标划分的，具体部标 JB/T 4403—1987《蠕墨铸铁件》。蠕墨铸铁的金相检验项目有：石墨及石墨蠕化率、蠕化率级别、磷共晶类型和碳化物类型，检验标准按部标 JB2829—1984《蠕墨铸铁金相检验》进行。

（2）可锻铸铁

一定成分的白口铸铁毛坯经石墨化退火或脱碳处理后即为可锻铸铁。可锻铸铁具有较高的强度及良好的塑性和韧性。可锻铸铁的金相检验项目有：石墨、珠光体、渗碳体残余量分析和表皮层厚度，检验标准按部标 JB2122—1977《铁素体可锻铸铁的金相检验标准》进行。

（3）特殊性能的铸铁

特殊性能的铸铁包括：耐磨铸铁，耐热铸铁和耐蚀铸铁，这些铸铁均属于灰铸铁的范畴，其金相检验可采用 GB/T 7126—1987《灰铸铁金相》作为检测标准。

编写：王　荣（上海材料研究所）

第 10 章　焊接件的金相检验

焊接工艺包括熔化焊、压力焊和钎焊三个主要类别，其中熔化焊应用最为广泛，最具代表性。所以，着重介绍熔化焊焊接接头的形成及其特征区域的划分。

熔化焊时，采用高能量集中热源（如电弧、等离子弧、电子束和激光等）将被焊金属部分熔化，将填充金属完全熔化，熔化了的液体金属混合成为焊接熔池。显然，熔池的成分取决于液态金属的混合比例。当焊接热源移开后，熔池温度下降到熔池金属或合金的液相线温度，开始凝固结晶，完全结晶后成为固态的焊缝金属。这个固态的焊缝金属把两个或两个以上的被焊金属或合金牢固地连接在一起，形成了焊接接头，也就是焊接件。

1　焊接过程的特点

焊接工艺有部分类似于炼钢和铸造，又有部分与钢的热处理相似。但由于焊接过程是一个时间短、变化复杂而完整的物理冶金过程，与普通冶金和通常的热处理有许多不同之处。焊接过程的特点如下。

1）加热温度高　电弧高温可达 4 000 ~ 7 000℃，其熔池液态金属温度约为 1 770℃ ± 100℃，远高于通常的炼钢温度。近缝区的熔合线附近一般都在 1 350℃以上。

2）加热速度快　焊缝金属熔化与凝固以及热影响区相变均在几秒钟内完成。

3）高温停留时间短　一般几十秒之内就从 Ac_3 以上温度冷却下来。

4）局部加热、温差大　从冷态开始到加热熔化，形成熔池的温度可达 2 000℃以上，母材又是冷态金属，两者温差巨大。并且随热源的移动局部受热区也在不断移动，造成组织转变的差异和整个接头组织的不均匀性。

5）冷却条件复杂　焊缝及热影响区的冷却方式以母材的金属热传导为主，在环境温度下的自然冷却是其次的。因此，在焊缝周围冷金属的导热作用下，焊缝和热影响区的冷却速度很快，有时可达到淬火的程度。焊接后的冷却速度还会受材料本身的导热性、板厚及接头的形状、钢板焊前的初始温度（环境温度或预热温度）等因素的影响，接头的冷却条件相当复杂。

6）偏析现象严重　焊接熔池体积小，焊缝金属从熔化到凝固只有几秒钟时间。在如此短的时间内，冶金反应是不平衡的，也是不完善的，使焊缝金属的成分分布不均匀，有时区域偏析很大。

7）组织差别大　焊接过程中温度高，液体金属蒸发，化学元素烧损，有些元素在焊缝金属和母材金属之间相互扩散，近缝区各段所处的温度不同，冷却后焊接区的显微组织差别极大。

8）存在复杂的应力　由于焊接是局部加热，熔池与母材间存在的温差巨大，使焊接接头产生很大的内应力和变形，造成了焊接条件下的复杂转变应力。

焊接过程的以上特点，会直接影响到焊缝金属和热影响区的宏观组织和显微组织、焊接缺陷及焊接接头的性能。因此，研究焊缝的各区组织、焊接缺陷和接头的性能，必须与焊接过程的上述特点联系起来考虑。

焊接金相检验包括焊接接头的宏观检验和显微组织检验，以及焊接缺陷的检验。为了尽快地发现与解决焊接质量问题，一般先采用宏观检验分析，必要时再进行显微组织检验。

2　焊接接头的宏观检验

焊接接头的宏观检验一般包括：焊接接头的外观质量检验及焊接接头的低倍组织分析两个方面内容。

2.1　焊接接头的外观质量检验

焊接产品和焊接接头的外观质量检查是通过肉眼或放大镜对焊接接头进行的检查。

外观检查的内容很多，主要应检查焊接过程在接头区内产生的不符合设计或工艺文件要求的各种焊接缺陷。检查应按照国家标准 GB/T 6417—1986《金属熔化焊焊缝缺陷分类及说明》标准进行。GB/T 6417—1986 标准适用于金属熔化焊。

标准按缺陷性质分大类，按存在的位置及状态分小类，以表格的方式列出。标准所列出的缺陷是金属熔化焊焊缝种类和焊缝形式的焊接接头缺陷的名称。列表中有缺陷名称、对缺陷定义及特征的说明，并附有该缺陷的简图。

GB/T 6417—1986 标准列出的金属熔化焊焊缝缺陷分为以下六大类：裂纹、孔穴、固体夹杂、未熔合和未焊透、形状缺陷及上述以外的其他缺陷等，有些缺陷在焊后直接就可以看到，而有的缺陷却必须对焊缝进行解剖，必要时还要进行一些辅助处理，如磨抛、腐蚀等。关于裂纹将于 10.6 节叙述，对于其他五种缺陷分述如下。

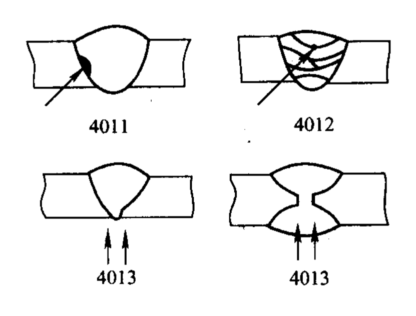
1）孔穴　包括气孔（熔池中的气泡在凝固时未能逸出而残留下来所形成的空穴）：球形气孔、均布气孔、局部密集气孔、链状气孔（与焊缝轴线平行的成串气孔）、条形气孔（长度方向与焊缝轴线近似平行的非球形的长气孔）、虫形气孔（由于气孔在焊缝金属中上浮而引起的管状孔穴，通常成群地出现并成人字形分布）、表面气孔等七种。缩孔（熔化金属在凝固过程中收缩而产生的，残留在熔核中的孔穴）：结晶缩孔（冷却过程中在焊缝中心形成的长形收缩孔穴，可能有残留气孔，它通常在垂直焊缝表面方向上出现）、微缩孔（在显微镜下观察到的缩孔）、枝晶间微缩孔（在显微镜下看到的枝晶间微缩孔）、弧坑缩孔（指焊道末端的凹陷，且在后续焊道焊接之前或在后续焊道焊接过程中未被消除）等四种，共十二种孔穴缺陷。

2）固体夹杂　包括夹渣（残留在焊缝中的熔渣。可分为线状、孤立及其他型式三种）、焊剂或熔剂夹渣（残留在焊缝金属中的焊剂或熔剂。与夹渣一样可分三种）、氧化物夹杂（凝固过程中在焊缝金属中残留的金属氧化物）、皱褶（在某些情况下，特别是铝合金焊接时，由于对焊接熔池保护不良和熔池中紊流而产生的大量氧化膜）、金属夹杂（残留在焊缝金属中的来自外部的金属颗粒）等，共五种固体夹杂缺陷。

3）未熔合　在焊缝金属和母材之间或焊道金属之间未完全熔化结合的部分。可分为侧壁未熔合（图 7.10-1 中 4011）、层间未熔合（图 7.10-1 中 4012）、焊缝根部未熔合（图 7.10-1 中 4013）。

4）未焊透　焊接时接头的根部未完全熔透的现象（图 7.10-1 中 402）。





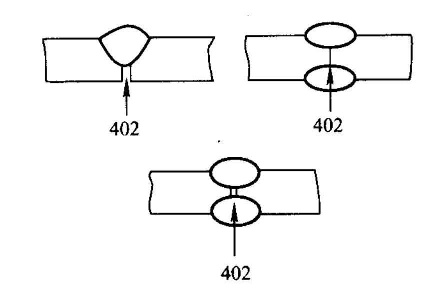


图 7.10-1　未熔合

形状缺陷是指焊缝的表面形状与原设计的几何形状有偏差。GB/T 6417—1986 标准中列出的形状缺陷有：咬边、缩沟、焊缝超高、凸度过大、下塌、焊缝型面不良、焊瘤、错边、角度偏差、下垂、烧穿、未焊满、焊脚不对称、焊缝宽度不齐、表面不规则、根部收缩、根部气孔、焊缝接头不良等共 18 种，其中 12 种可以直接观察检验，而以下 6 种须进行制样并进行一些处理才能观察到。

1）咬边　因焊接操作不当造成的焊趾（或焊根）处的沟槽。可分为连续咬边（图 7.10-2 中 5011）和间断咬边（图 7.10-2 中 5012）两种。

2）缩沟　由于焊缝金属的收缩，在根部焊道一侧产生的浅沟槽。

3）焊瘤　焊接过程中，熔化金属流淌到焊缝之外未熔化的母材上所形成的金属瘤。见图 7.10-3 中 506 所示。

4）烧穿　焊接过程中，熔化金属自坡口背面流出，形成穿孔的缺陷。见图 7.10-4 中 510 所示。

5）焊缝接头不良　焊缝衔接处的局部表面不规则，如图 7.10-5 所示。

另外，还有焊缝超高、角焊缝凸度过大、焊缝根部的下塌、局部下塌、焊缝型面不良、错边、角度偏差（表面不平行或不成预定角度）、焊缝金属的下垂、未焊满（填充金属不足在焊缝表面形成连续或断续的沟槽）、焊脚不对称、焊缝宽度不齐、表面不规则、焊缝的根部收缩及根部气孔等，共十九种缺陷，详细可参看 GB/T 6417—1986 标准。

其他缺陷包括：电弧擦伤（引弧或打弧时造成母材表面局部损伤）、飞溅（熔化的金属颗粒或熔渣向周围飞溅现象）、钨飞溅、表面撕裂（不按操作规程拆除临时焊接的附件时产生母材表面损伤）、不按操作规程造成的磨痕、凿痕及打磨过量、定位焊缺陷及层间错位（不按规定程序熔敷的焊道）等，共九种缺陷。

缺陷分析还包括对焊接接头的小试样，进行试样断口形貌、冲击、拉伸后试样外观形态，焊道的表面状态等缺陷进行分析。对大型焊接结构，在运行一段时间后进行焊缝的受腐蚀和裂纹的检查等。

总之，通过焊接接头的外观质量检查，可以了解焊接结构和焊接产品的全貌，焊接缺陷的性质、部位，及其与焊接结构的整体关系等情况，对评定和控制焊接质量，以及防止重大事故发生都是必需的。

2.2　焊接接头的低倍组织检验

接头低倍检验要对接头经过解剖取样、制样（包括低倍组织显示）后才能进行。

（1）焊接接头的低倍组织

切取一个熔化焊的单面焊接接头的横截面，经制样侵蚀显示宏观组织，可见焊接接头分为三部分：焊缝中心为焊缝金属，靠近焊缝的是热影响区，接头两边是未受焊接热影响的母材金属，见图 7.10-6 所示。

1）焊缝金属　溶化焊缝又称焊缝金属，是由熔化金属凝固结晶而成。焊缝金属的组织为铸态的柱状晶，晶粒相当长，且平行于传热方向（垂直于熔池壁的方向），在熔化金属（熔池）中部呈八字形分布的柱状树枝晶。经适当侵蚀后，在宏观试样上可以看到焊缝金属内的柱状晶。

2）母材热影响区　是母材上靠近熔化金属而受到焊接热作用发生组织和性能变化的区域。母材热影响区实际上是一个从液相线至环境温度之间不同温度冷却转变所产生的连续多层的组织区。经适当侵蚀后容易受蚀，在宏观试样上呈深灰色区域。

3）母材金属　即待焊接的材料。由于该区未受到焊接热作用，因此仍保持着母材原有的组织状态和性能。

（2）焊接接头低倍组织检验的内容

焊缝柱状晶的粗晶组织及结构形态；焊接熔合线、焊道横截面的形状及焊缝边缘结合、成形等情况；热影响区的宽度；多层焊的焊道层次以及焊接缺陷，如焊接裂纹、气孔、夹杂物等。接头的断口分析也属于低倍检验，并且可以与其他检验方法（如金相、扫描电镜等微观分析法）综合分析找出接头破断的原因。具体检验项目应根据有关技术要求来确定。

（3）奥氏体不锈钢焊接接头低倍检验

这类钢焊接接头低倍组织的特点是，它的热影响区没有重结晶相变区。其热影响区是根据对腐蚀性能的影响来区分，一般包括：过热区、再固溶化温度区、稳定化热影响区和敏化热影响区四个区。

1）过热区　它是紧贴熔合线的一个狭区，在经腐蚀后的宏观试样上呈灰黑色的窄带。该区域的温度接近熔化温度，受焊接热作用使奥氏体晶粒合并长大，形成奥氏体粗晶组织。

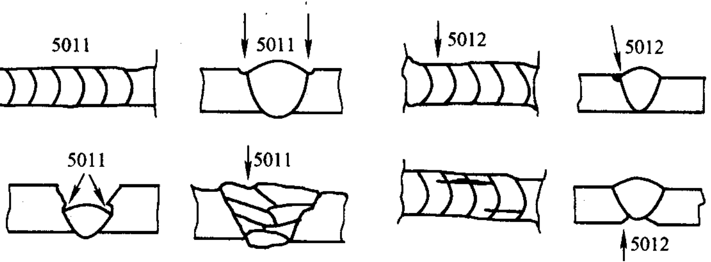


图 7.10-2　咬边

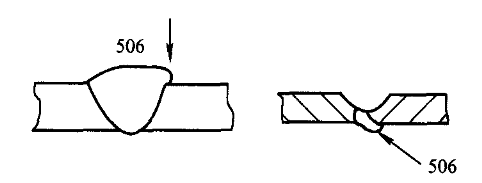


图 7.10-3 焊瘤

510

图 7.10-4 烧穿

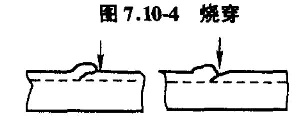


图 7.10-5 焊接接头局部表面不规则

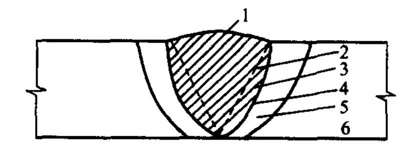


图 7.10-6 焊接接头宏观结构示意图
1—焊缝金属；2—焊前坡口面；3—母材金属熔化区；
4—熔合线；5—热影响区；6—母材

2）再固溶化温度区　该区基本保持原供货固溶状态的奥氏体结构，看不出明显变化。

3）稳定化热影响区　此区温度通常低于固溶温度而高于 800℃范围内，对于含稳定化元素 Ti、Nb 的不锈钢会析出碳化物 TiC 或 NbC。如 18-12Mo 型不锈钢母材存在链状 α 相时，可能由 α 相转变为 σ 相。σ 相是脆性相，在腐蚀性介质中常有选择性腐蚀特性。

4）敏化热影响区　该区一般在 400～800℃范围内。会在奥氏体晶粒边缘析出 $Cr_{23}C_6$ 型碳化物，使晶界贫铬而产生晶间腐蚀。奥氏体不锈钢焊接接头在腐蚀介质中常发生刀蚀而失效，其实质就是由于母材的受敏化温度热影响区析出铬碳化物，使晶界贫铬产生晶间腐蚀引起的晶间腐蚀沟槽。当从表面观察时非常像用刀在焊缝两侧深深地砍了两条刀痕，故称刀蚀。

3 焊接区域显微组织特征

熔化焊焊接接头一般有焊缝金属、焊接热影响区和母材三部分组成。

3.1 焊缝金属的组织

焊缝是在加热熔化后经过结晶及连续冷却形成的。焊缝从开始形成到室温要经历加热、熔化、结晶和固态相变三个过程。因此，焊缝金属的组织中包含了两种形态：一次组织和二次组织。其中，一次组织又叫初次组织，它是焊缝在熔化状态后经形核和长大完成结晶时的高温组织形态，属于凝固结晶的铸态组织。二次组织属于固态相变组织，是在焊缝由高温态冷却到室温过程中发生的固态相变而形成的，所以它也是室温下焊缝金属的显微组织状态。

（1）焊缝金属的一次组织（凝固结晶组织）

焊缝金属的结晶似一个小钢锭，包括晶核形成和晶核长大的过程，由于焊接过程本身的特点，熔池的结晶及焊缝凝固组织具有其特殊性。

焊缝组织具有与被焊件母材连接长大和呈柱状晶分布的特征，即焊缝金属的晶粒是和母材热影响区的晶粒相连接长大的。这是由于熔合线附近未熔化的母材金属实际上起着熔池模壁的非自发晶核作用，因此焊缝一次组织的晶粒总是和熔合线附近的母材晶粒连接并保持着同一晶轴。

焊缝金属中的柱状晶生长方向与散热最快的方向一致，垂直于熔合线向焊缝中心发展。

焊缝一次组织的形态与成分的均匀度及过冷度有关。焊缝结晶形态有平面晶、胞状晶、胞状树枝晶、柱状树枝晶和等轴树枝晶。以上五种形态的示意图见图 7.10-7。常见的焊缝一次组织，以柱状树枝晶最普遍。

在金相显微镜下观察，每个柱状晶内有许多亚晶组成。由于结晶条件不同，柱状晶的亚晶可以有胞状晶、胞状树枝晶和柱状树枝晶三类型态。靠近熔合线的焊缝一次组织冷却速 度较快通常为柱晶区。焊缝中出现等轴晶较少，只有在特殊条件下才形成等轴晶，例如在焊缝中心由于冷却速度较慢，尤其在焊缝中心靠近横断面上表面处，有时会出现等轴树枝晶。

焊缝又可分为多层焊和单层焊。单层焊柱状晶较粗大，且有过热特征，如有魏氏组织存在。多层焊由于反复熔化、结晶，有些柱状晶经受了再加热，发生了重结晶，获得了细小晶粒，因此，多层焊有柱状晶也有等轴晶。

低碳低合金钢焊缝一次组织主要为胞状晶和树枝晶。树枝晶又分胞状树枝晶、柱状树枝晶和等轴树枝晶三种。

奥氏体钢的焊缝一次组织，仍保留着凝固后的结晶形态特征，奥氏体胞状树枝晶和胞状晶形态较完整。

（2）焊缝金属的二次组织（固态相变组织）

高温奥氏体连续冷却至室温，发生相变使焊缝的高温组织转变成室温组织，即二次组织（固态相变组织）。不同焊接材料的焊缝，它们的二次组织也有差异。

低碳钢焊缝二次组织大部分是铁素体 + 少量珠光体。其中铁素体沿原奥氏体晶界析出。从中也可看出一次组织的柱状轮廓，称为柱状铁素体。此外，还可能存在部分魏氏组织铁素体。若固态的冷却速度加快，即使是低碳钢，除出现铁素体外，还会出现贝氏体。

低合金钢，如 16Mn、20G 钢在一般冷却条件下的二次组织是铁素体 + 少量珠光体。冷却快时出现贝氏体组织，用硝酸酒精溶液侵蚀时，低合金钢焊缝组织常见有先共析铁素体、层状组分、针状铁素体、粒状贝氏体、珠光体、马氏体等。其中层状组分（如板条铁素体）是从奥氏体晶界出发排列整齐的铁素体板条，具有类似魏氏组织铁素体侧板条的平行排列结构。它是从先共析铁素体为基向奥氏体晶内生长而成的组织。

当钢中合金元素种类多、合金总量也较多时，二次组织中会出现贝氏体和马氏体。尤其是高强度钢一般出现贝氏体，或贝氏体 + 马氏体混合组织。

3.2 熔合线组织特征

熔化焊焊缝是由焊接填充材料与母材熔合部分相互混合后，形成的熔化组织。这种“混合”是不均匀的，如图 7.10-8 所示。熔化焊缝（焊缝金属）区内实际上有三部分组成：焊缝中的液态填充金属与母材金属完全混合熔化区；焊缝中未混合的母材金属熔化区；母材中部分熔化区。



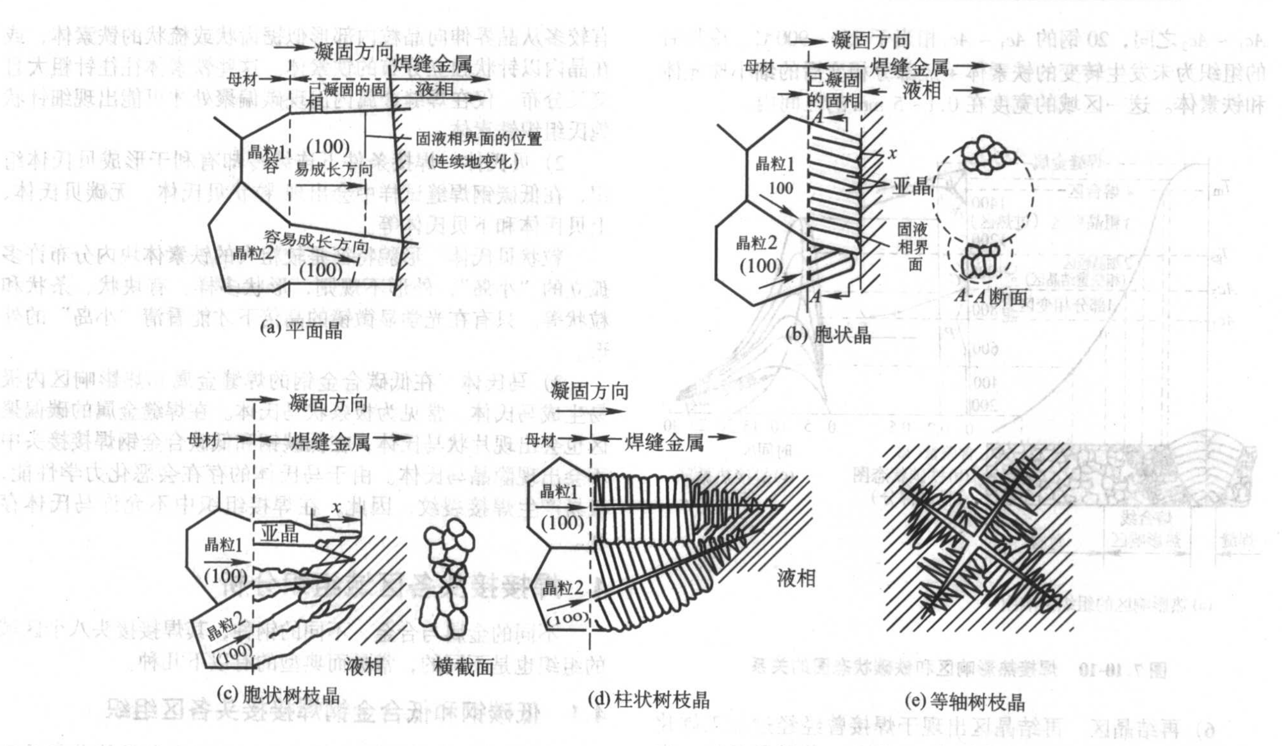


图 7.10-7　焊缝凝固组织微观形态

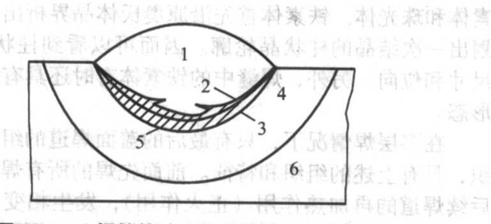


图 7.10-8　焊接接头金属的区域组成示意图

1—焊缝中的完全混合熔化区；2—焊缝中的未混合熔化区；3—母材中的部分熔化区；4—受热影响的母材区（热影响区）；5—实际的熔化与未熔化部分的分界线；6—未受热影响的母材区

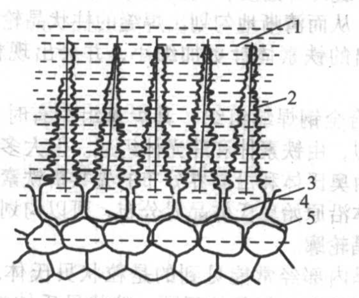


图 7.10-9　焊缝结晶凝固时熔合区状态示意图

1—熔融的焊接金属；2—成长中的晶体；3—母材近缝区晶粒；4—熔合线；5—熔化的晶界

由图 7.10-8 见，在焊缝与母材热影响区之间存在着一个组织与成分有特征的过渡区，它就是焊接接头中的熔合区，即熔合线。微观上看，熔合线是液固两相共存的熔合区，是焊缝与母材间的过渡区，它处于母材的部分熔化区中与母材的固态晶体相连接的区域。熔合线所处的位置和状态如图 7.10-9 所示。

部分熔化区由于宽度极小，在金相显微镜下经常看不到，只有在试剂显示下，才可以看到焊接接头的熔合线。

3.3　焊接热影响区组织特征

（1）焊接热影响区的组织

焊接热影响区是母材在焊接时于不同峰值热循环作用下形成的一系列连续变化的梯度组织区域。

焊件距离熔池远近与受热程度的影响大小成反比，离熔池愈近，受热影响愈大；离熔池愈远，受热影响愈小。远离熔池到一定距离时，被焊件的原始组织未发生变化。

现以 20 钢为例，分析焊接热影响区的组织变化。可用图 7.10-10 表示热影响区和焊接热循环曲线及铁碳状态图之间的关系。

温度在 A_1 以下的区域，组织仍保持母材（热轧态）的原始组织（铁素体 + 珠光体呈带状分布）。

组织发生显著变化的热影响区可划分为四个区域（见图 7.10-10a）。

1）焊缝（混合区）　熔化了的母材金属与填充金属在液态下混合，凝固结晶后形成铸态组织的区域。

2）熔合区　即熔合线附近焊缝金属到基体金属的过渡部分，温度处于固相线和液相线之间。这个地方的金属处于局部熔化状态，晶粒十分粗大，化学成分和组织都极不均匀，冷却后的组织为过热组织。这段区域很窄，一般在 0.1 ~0.5 mm 的范围内，金相观察实际上很难明显区分出来。但该区对于焊接接头的强度、塑性都有很大影响。在许多情况下，熔合线附近是产生裂纹、局部脆性。

3）过热区（粗晶粒区）　加热温度范围 $T_{KS} \sim T_m$（T_m 为熔点）。加热至 1 100℃以上直至熔点，奥氏体晶粒剧烈长大，尤其在 1 300℃以上，晶粒十分粗大，晶粒度均在 3 级以上。由于晶粒粗大出现粗大的针状铁素体（魏氏组织）+ 索氏体。

在单程焊的大尺寸焊缝中，过热区的宽度可达 3 ~4 mm，或更大一些。

4）相变重结晶区（细晶粒区）　加热温度范围 $Ac_3 \sim T_{KS}$（T_{KS} 为晶粒开始急剧粗化的温度）。

该区空冷后得到均匀细小的铁素体 + 珠光体。相当于热处理中的正火组织，故又称为正火区。随着焊缝尺寸的不同，这一区域的宽度处于 0.2 至 4 ~ 5 mm 的区间内。

5）部分相变区（不完全重结晶区）　加热温度范围在



$Ac_1 \sim Ac_3$之间，20 钢的 $Ac_1 \sim Ac_3$相当于 750～900℃。冷却后的组织为未发生转变的铁素体 + 经部分相变后的细小珠光体和铁素体。这一区域的宽度在 0.1～5 mm 的区间内。

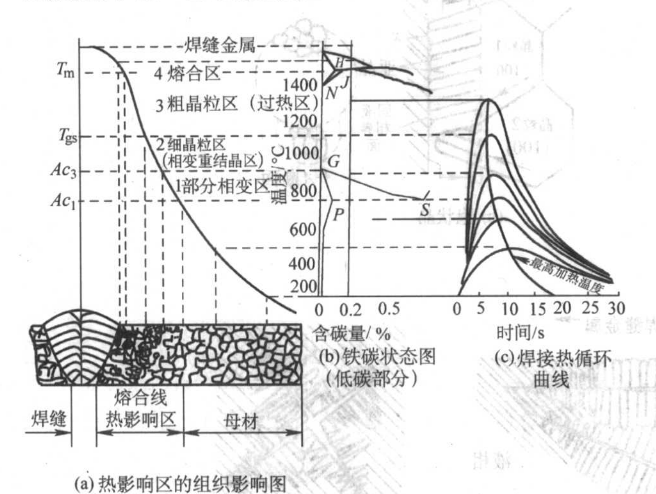


图 7.10-10　焊接热影响区和铁碳状态图的关系

6）再结晶区　再结晶区出现于焊接曾经经过加工硬化的钢材。塑性变形使得晶粒细化（碎裂），并赋予晶粒一定的方向性纤维结构。

当加热至 450～725℃的温度时，碎裂的晶粒将长合成一些较大的晶粒，并获得等轴形状。晶粒长合的温度区间，称为再结晶区间。

当焊接经过塑性变形的钢材时，在不完全重结晶区之后出现再结晶区。后者和初始组织的区别在于没有明显的纤维组织。在把焊缝的试件作一次组织腐蚀时，看不出再结晶区。这是因为，在此区中化学不均匀性的特征并未变化。再结晶区的宽度一般为 0.1～1.5 mm。

7）蓝脆区　蓝脆区直接位于再结晶区之后。用金相法不能发现这一区的组织和初始金属（基本金属）组织之间的区别。这一区在焊接过程中被加热至 200～400℃的温度。对于某些种类的钢，加热到这样的相应于出现蓝氧化色的温度，可能引起强度的增大，以及塑性和冲击韧性的降低。塑性的降低，主要是与在晶界上从固溶体中析出亚微观（非常细小的）微粒的现象有联系。蓝脆区的尺寸，既和焊接规范有关系，也和钢的化学成分有关系。

8）母材区　被焊金属未受到焊接热循环的有效作用，未发生任何组织和性能变化的区域。

（2）常用钢焊接接头组织形貌特征

焊接件常用低碳钢和低碳合金钢，它们的焊接接头中常见组织为铁素体、珠光体、贝氏体和马氏体。接头中的这些组织往往有其自己的形貌特征。

1）铁素体　在焊缝金属和热影响区中常见的是先共析铁素体，包括自由铁素体和魏氏组织铁素体两种。

① 自由铁素体。它是奥氏体晶界上析出的铁素体，常见形貌有块状和网状两种。块状铁素体是在高温下而过冷度又较小的冷却中形成的。

网状铁素体是在形成温度较低而过冷度较大的冷却中形成的。

晶界自由铁素体的数量多少与奥氏体晶粒大小有关，奥氏体晶粒越粗大，自由铁素体越少。焊缝柱状晶越粗大，晶界铁素体越明显，但总量减少。

② 魏氏组织铁素体。低碳钢焊缝金属和热影响区的过热区极易形成魏氏组织铁素体。其形貌除晶界铁素体外，还有较多从晶界伸向晶粒内部形似锯齿状或梳状的铁素体，或在晶内以针状独立分布的铁素体。这些铁素体往往针粗大且交叉分布。仅在焊缝金属内出现碳偏聚处才可能出现细针状魏氏组织铁素体。

2）贝氏体　焊接条件下连续冷却有利于形成贝氏体组织，在低碳钢焊缝试样中会出现 粒状贝氏体、无碳贝氏体、上贝氏体和下贝氏体等。

粒状贝氏体　形貌特征是较粗大的铁素体块内分布许多孤立的“小岛”，外形不规则，形状多样，有块状、条状和粒状等。只有在光学显微镜的高倍下才能看清“小岛”的外形。

3）马氏体　在低碳合金钢的焊缝金属和热影响区内极易生成马氏体。常见为板条状马氏体。在焊缝金属的碳偏聚区也会出现片状马氏体，在低碳钢和低碳合金钢焊接接头中不会出现隐晶马氏体。由于马氏体的存在会恶化力学性能，极易产生焊接裂纹，因此，在焊接组织中不允许马氏体存在。

4　焊接接头各区域组织分析

不同的金属与合金，不同的钢种，其焊接接头八个区域的组织也是不同的，常见而典型的有以下几种。

4.1　低碳钢和低合金钢焊接接头各区组织

1）低碳钢焊缝组织　焊后冷却过程中奥氏体分解为铁素体和珠光体。铁素体首先沿原奥氏体晶界析出，往往能勾划出一次结晶的柱状晶轮廓。因而可以看到柱状晶的形状、尺寸和位向。另外，焊缝中的铁素体有时还具有魏氏组织的形态。

在多层焊情况下，只有最后的盖面焊道的组织呈焊态组织，具有上述的组织和特征。前面先焊的所有焊道由于受到后续焊道的再加热作用（正火作用），发生相变重结晶，使焊态的柱状晶消失，形成细小的等轴晶粒，因而得到细小均匀的铁素体和珠光体。这种组织细化大大地改善了焊缝金属的力学性能，特别是冲击韧性大大提高。

加快焊缝冷却速度，则铁素体以大量小块状分布在原奥氏体晶界，从而清晰地勾划出焊缝的柱状晶轮廓，同时柱状晶内部析出的铁素体针更加细小，并会出现粒状奥氏体组织。

2）低合金钢焊缝组织　其焊缝组织有时会与低碳钢焊缝组织相似，由铁素体和珠光体组成。但大多数低合金钢焊缝组织是由奥氏体和沿晶界分布的先共析铁素体所组成。先共析铁素体沿原始奥氏体晶界分布，可以勾划出焊缝一次结晶的柱状晶轮廓。

柱状晶内部经常能见到的是粒状贝氏体。根据焊缝成分、焊接条件和冷却条件不同，粒状贝氏体的形态、尺寸、分布位向各异。

多元素微合金化的低合金钢焊缝组织，经常出现晶内由细小的针状铁素体组成，晶界则由先共析铁素体占据的情况。这种组织的低合金钢焊缝具有较高强度、较高的塑性和韧性，比由粒状贝氏体组成的焊缝性能好得多。

对于中碳低合金钢和中合金钢焊缝，其焊缝组织则是低碳马氏体，或低碳马氏体和贝氏体。根据焊接条件、冷却条件和焊缝成分不同，焊缝组织可以是低碳马氏体，也可以是低碳马氏体加上沿奥氏体晶界分布一定数量的上贝氏体，还可以是低碳马氏体加上沿奥氏体晶界分布一定数量的粒状贝氏体，有时还能发现焊缝金属组织是由低碳马氏体和晶界附近的托氏体所组成。焊缝金属组织为下贝氏体的情况较少，仅局部有时能看到少量的下贝氏体。

合金钢焊缝中出现魏氏组织的情况较少，这是由于合金



元素提高了奥氏体的稳定性，使其发生分解的温度移向中温转变和以下的温度区间，经常发生中温转变和马氏体转变，因而得到的组织是粒状贝氏体、上贝氏体和下贝氏体，更理想的是得到针状铁素体，或低碳马氏体组织。

3）低合金铁素体钢焊缝金属显微组织的分类和命名　从 1980 年开始国际焊接学会（ⅡW），开展了低合金铁素体钢焊缝金属显微组织的分类和命名，提出了指导性文件“用光学显微镜检验低合金铁素体钢焊缝金属的指南”（ⅡW·DOC.NOⅨ—1538—88），适用于检验焊态的合金总量的质量分数为 3%以下的焊缝金属。

4.2　不锈钢焊缝的组织分析

不锈钢包括：奥氏体不锈钢、铁素体不锈钢和马氏体不锈钢等。

奥氏体不锈钢焊缝有两种，一种是纯奥氏体不锈钢（如 25～20 型），其组织是由单一的奥氏体组成。另一种是以奥氏体为基并含有一定数量的铁素体。应用的实践表明，采用焊接工艺加工不锈钢产品，单相奥氏体焊缝经常产生结晶裂纹，而且在某些介质中，含有一定数量铁素体的奥氏体不锈钢及其焊缝金属具有比纯奥氏体不锈钢及其焊缝金属更耐腐蚀。所以，奥氏体和铁素体混合的不锈钢的应用越来越广泛。

δ 铁素体是不锈钢焊缝尔组织中一个重要的检测项目，其含量通常采用舍夫勒尔组织图或国家标准 GB/T 1954—1980（铬镍奥氏体不锈钢焊缝中铁素体含量的测试方法）进行测量与评定。

4.3　异种金属和异种钢焊接接头组织分析

（1）异种金属焊接熔合线附近的晶界渗人低熔点金属的现象

这种情况发生在焊缝金属熔点明显地低于母材的情况下，例如，铜与钢焊接、铜基合金与钢焊接、镍基合金（蒙乃尔合金）与钢焊接、钴基合金与钢焊接等等。这时，由于焊接热循环作用，熔合线附近的母材晶粒过热严重长大，晶界处于熔化或半熔化状，晶界与熔合线交汇处由于熔池液态金属的溶解和扩散作用形成喇叭口状或河流出海口状。熔池中液态金属熔点较低，流动性极好，在吸附作用和毛细管作用的驱使下，熔池液态金属向处于活化状态的母材晶界渗人，有时可达几个晶粒的深度。冷却后在金相试验时试样抛光未经侵蚀情况下即可看到这种晶界渗人现象。焊接规格越大，高温停留时间越长，冷却越慢时，晶界渗人现象也越严重。

晶界渗人现象的存在对焊接接头强度及其他性能是有影响的。在某些情况下会起到裂纹的作用，特别当这种晶界的走向与工作载荷方向垂直的条件下，有可能沿晶界撕开而造成早期破坏。

（2）异种钢焊接接头熔合线附近的增碳区和脱碳区以及马氏体区

异种钢焊接时，例如，不锈钢与碳钢或低合金高强度钢的焊接，可以采用高合金成分的不锈钢焊接材料，当然最好采用镍基焊接材料。在前者情况下，焊接熔池存在的时间里，熔合线两侧将发生碳和合金元素的迁移过程。母材方面的碳在浓度扩散、温度扩散和反应扩散的作用和驱动下，迅速越过熔合线跑向熔池。由于时间短暂、扩散距离较近，在熔合线之上焊缝中形成增碳带，此带的宽度和碳的浓度取决于焊接方法和焊接规范，也就是熔池存在的时间和高温停留时间。如果焊后进行高温回火三类的热处理，则增碳带会继续加宽。增碳带的微观组织往往是低碳合金马氏体和碳化物所组成。

相对应的在熔合线下母材一侧将会出现相应尺寸的脱碳带，这里的组织是由晶粒粗大的铁素体组成的，脱碳带的尺寸取决于母材的成分和焊接方法以及焊接规范。

异种钢焊接接头熔合线附近产生增碳带和脱碳带是人们所不希望有的，因为它会降低焊接接头的强度和疲劳性能，同时出现脆化，这种脆化可以由增碳带的马氏体和碳化物引起，也可以由脱碳带的粗大铁素体引起。成分、组织、性能相差悬殊的增碳带和脱碳带构成的焊接接头熔合区，成为疲劳破坏的源。

由于焊接稀释作用，异种钢焊接接头增碳区会形成马氏体组织。焊接过程中，母材要发生部分熔化，熔化的母材和熔化的填充材料共同组成熔池的液态金属，凝固结晶后成为焊缝金属。但是熔池液态金属中靠近熔合线的区域温度低，粘度大，母材的比例大，又来不及搅拌均匀。从而这部分由于母材的稀释而使成分达到或接近马氏体组织。形成马氏体与否跟增碳的关系不大，即便没有增碳现象，因为母材的稀释作用，该区仍然可以得到马氏体组织。但该区存在大量的碳化物与增碳有关。

（3）异种金属和异种钢焊接接头熔合线的剥离现象

1）线胀系数差别较大导致熔合线剥离。例如，铁素体钢与奥氏体钢的线胀系数相差较大，在急冷和急热条件下，会发生沿熔合线的剥离现象。

2）熔合区热裂纹导致熔合线附近的剥离现象。当异种钢焊接时，在稀释率较小情况下，熔合线上面没有形成马氏体带，而是奥氏体带，由于母材的有害杂质混入。单相奥氏体胞状结晶，很容易产生结晶裂纹。如果除单相奥氏体带之外。还有马氏体带，则已生成的结晶裂纹在马氏体中冷裂扩展，会形成严重的熔合线剥离。

3）熔合线附近的脆性薄膜引起熔合线剥离现象。这种现象往往产生在铝合金、钛合金等与钢焊接的异种金属接头的熔合线附近。

（4）镍基合金或纯镍与钢焊接的异种金属接头中的热裂纹。

例如，Ni70Cu30 的蒙乃尔合金与高强度钢焊接时，当稀释率达到 40%，便在焊缝中形成结晶裂纹。这是由于母材中的铁混人镍基焊缝中的数量超过某一极限后，铁能降低铜在镍中的溶解度，过剩的铜在柱状晶的晶间富集，在焊接残余应力作用下造成开裂。

又例如，纯镍与合金钢焊接时，当稀释率达到 48%时，焊缝中出现了结晶裂纹。试验证明，纯镍焊缝中溶人过多铁后，降低了钛在镍中的溶解度（纯镍中含有少量钛）。过剩的钛在柱状晶的晶界富集，在焊接残余应力作用下开裂。

还应指出，纯镍与钢焊接，稀释率达到 40%时，将会出现由两条熔合线包围的熔合区，而镍基合金与钢焊接时，稀释率为 36%时便能形成有两条熔合线包围的熔合区。试验证明，熔合区组织由马氏体和碳化物组成。对镍铜合金而言，熔合区中除马氏体和碳化物外还有铜颗粒。熔合区显微硬度为 450～500HV。

（5）异种金属和异种钢焊接接头的金相分析技术

与同种材料焊接接头金相检验相比，异种材料金相试样的制备具有某些特点。

1）研磨和抛光　由于试样磨面有软硬不同的部分，要用切削力强的砂纸，用力要轻且均匀，单向磨制，切忌往返磨制，以保证整个试样磨面平整，磨痕均匀。宜采用机械抛光，选用短毛丝绒织物，以及切削力强、粒度细的抛光粉或抛光膏，用力轻，抛光时间不宜过长，抛光机的转数中等。抛光质量一定要好。

2）组织的侵蚀和显示　由于接头是由不同金属与合金组成的，往往很难用一种侵蚀剂显现各种组织，通常可以首先采用电解侵蚀方法，显示不锈钢、镍基合金的组织，反复进行，直至满意（真实、清晰）为止。电解侵蚀程度可以稍微重些，然后轻轻抛光，将碳钢或低合金钢部分的腐蚀产物或附着的残液除掉，露出新鲜的抛光金属表面。紧接着用侵



蚀碳钢或低合金钢的试剂侵蚀，以显现其组织，直到满意为止。这样就可以分阶段地将不同的金属区域的组织都显示出来。

对于由两种或两种以上金属与合金组成的异种金属和异种焊接接头，均可以依次分别进行组织显示过程，关键是应科学合理地安排侵蚀顺序，使前面的侵蚀一定不要影响后面侵蚀效果，或影响较少，或通过特殊处理方法消除前面对后面的影响。

3）组织观察　金相显微镜下观察异种金属或异种钢焊接接头金相试样时，应当从低倍到高倍顺序进行。首先在较低倍数下对全貌作全面了解，然后再放大到高倍下局部区域进行细节的观察和拍照。特别是当经过不同侵蚀过程之后，不同金属与合金区域之间已经产生高低不平的差别，更应当先进行低倍观察，否则，如先在高倍下观察，则会出现有的区域清楚，而另外区域模糊不清的现象，最后在拍摄不同金属界面或不同区域界面处照片时，选择合适放大倍数十分重要，有些问题用低倍照片解决为好，而另一些问题则需用高倍照片解决。

4）显微硬度的应用　研究异种接头金相问题时，借助显微硬度可以解决许多问题。例如增碳带和脱碳带，合金马氏体组织，熔合区的组织和性能，熔合线附近的剥离现象，熔合区的裂纹及其扩展，异种接头各区域的组织、性能和成分不均匀性问题等等。

5　焊接组织侵蚀方法

（1）侵蚀剂

普通碳钢或低碳低合金钢的焊接接头，采用 $\omega=3\%\sim4\%$ 硝酸酒精溶液（3+97）～（14+96）侵蚀就能清晰地显示出其显微组织形貌，由于焊接材料和焊接件种类繁多，应视不同的钢种和焊接方法选择相应的侵蚀剂。

（2）不锈钢对接焊

焊板经固熔处理后，最好用电解侵蚀方法，用 $\omega=10\%$ 草酸水溶液，电压取 6 V，电解侵蚀时间为 20 s，可获得清晰的奥氏体晶界，焊缝中树枝状结晶也较明显。

（3）异种钢焊接

对具有两种以上金属材料的焊接，可以分段侵蚀，这种方法存在较多弊病，特别是在两种材料交界处，存在不侵蚀或过侵蚀的问题，经实践证明，可以配制一种复合试剂，这种试剂在配制时要格外小心，且不宜多配，最好用多少配制多少。具体配制方法如下，但须依次加入不可随意配制。

酒精	30 mL；	盐酸	15 mL；
硝酸	5 mL；	重铬酸钾（研磨成细粉状）	5 g；
苦味酸	1～3mL；	$FeCl_3$	5 g。

配制好的溶液呈深绿色，如果有沉淀出来，说明浓度比例有了变化，可能会影响侵蚀效果。

（4）焊接试样宏观检验侵蚀剂

1）低碳及低合金钢宏观组织　可采用 $\omega=10\%$ 硝酸酒精溶液（1+9）侵蚀。或用 $\omega=10\%$ 过硫酸铵水溶液侵蚀。均在室温侵蚀。

2）奥氏体不锈钢宏观组织　可采用 4 g $CuSO_4$ + 20mLHCl + 20mLH_2O 溶液热蚀。或用 $\omega=10\%$ 草酸，也可用 $\omega=10\%$ 铬酸电解侵蚀。

6　焊接接头裂纹分析

焊接裂纹是在焊接应力及其他致脆因素共同作用下，焊接接头中局部地区的金属原子结合力遭到破坏而形成的新界面而产生的缝隙。裂纹在焊缝区最易产生，而且是危害最大的一种缺陷。根据裂纹的尺寸大小分两类：一类为肉眼能见到不允许存在的宏观裂纹；另一类为在光学显微镜下才能看到的显微裂纹。

根据形成裂纹的温度范围和原因，焊接裂纹可分为：

- 焊接裂纹
  - 热裂纹（高温裂纹）
    - 结晶裂纹（凝固裂纹）
    - 熔化裂纹（液化裂纹）
    - 高温低塑性裂纹
  - 冷裂纹（低温裂纹）
    - 氢致裂纹（延迟裂纹）
    - 层状撕裂（高温失塑裂纹）
  - 再热裂纹（焊后热处理裂纹或去应力退火裂纹）

6.1　热裂纹（高温裂纹）

热裂纹一般指在 $0.5T_m$（T_m 为金属材料的熔点，K）以上温度形成的裂纹，在钢中通常指 A_3 以上直至凝固温度的范围。

热裂纹发生的部位，常见于焊缝中，有时也出现在热影响区。

（1）焊缝中的热裂纹分类

1）焊道裂纹。平行于焊缝的称为纵裂纹，垂直于焊缝的称为横裂纹。纵裂纹一般生在焊缝中心，即中心线裂纹。横裂纹沿柱状晶界，往往与母材晶粒间界相连。

2）弧坑裂纹。有纵、横和星状裂纹，大多发生在弧坑中心的等轴晶区。

3）根部裂纹。起源于焊缝根部，沿柱状晶界向焊缝扩展的裂纹。热影响区中的热裂纹有横向及纵向，均沿晶界分布。

（2）根据热裂纹形成原因，可分为结晶裂纹、熔化裂纹和高温低塑性裂纹。

1）结晶裂纹　在焊接过程中，焊缝金属的结晶凝固处于液态与固态并存的温度区之间，由于在收缩应力作用下，焊缝金属沿一次结晶晶界出现开裂的裂纹，称为结晶裂纹。

纯奥氏体钢焊接的焊缝金属，位于低碳或低碳合金钢一侧，近熔合线的焊缝金属纯奥氏体带部位，也是由于杂质元素以低熔点化合物或低熔点共晶体形式偏聚在奥氏体晶界，而导致的网状裂纹，也属于结晶裂纹范畴。

焊缝金属局部渗铜，于奥氏体晶界上形成 Cu-相而导致沿奥氏体晶界开裂，这种裂纹宏观形貌则是呈短小条状，且垂直于焊接方向的横向裂纹。由形成机理上讲是低熔点铜金属存在于奥氏体晶界导致沿晶开裂形式。也可以说属于结晶裂纹性质。

2）熔化裂纹　在焊接过程中，由于快速加热和快速冷却，会在母材与焊缝交接处，即熔合区或多层焊缝层间发生局部熔化，并沿晶界扩展的裂纹，称为晶间熔化裂纹。往往在晶间还存在低熔点合金或夹杂，裂纹也易存在或沿其扩展。熔化裂纹主要发生在热影响区，特别是靠近熔合线附近。该裂纹的特征是沿晶界扩展，具有曲折的轮廓。在 Mn 钢的热影响区中熔化裂纹会沿原奥氏体晶界产生。有时熔化裂纹看似穿过晶界，实际上它是沿着原始晶界分布的。

3）高温低塑性裂纹。在一些高温合金和奥氏体不锈钢焊接接头中，由于金属在高温下塑性丧失导致的热裂纹，称为高温低塑性裂纹。也称高温失塑裂纹。它一般发生在热影响区，但比熔化裂纹的部位离熔合线更远些。裂纹的特点是沿晶界有清晰的光滑的棱边，不像熔化裂纹那么曲折。方向任意，在裂纹附近常伴有再结晶现象。

6.2　冷裂纹

因氢引起的或焊缝由于焊接冷却速度过快而产生的应力裂纹，均称为冷裂纹。它通常是指焊接时在 Ar_3 以下温度冷却过程中或冷却以后所产生的裂纹。

在焊接接头中，由于出现淬硬组织，使塑韧性变差，应力增大，以及焊缝金属中氢含量等诸条件综合作用而形成的焊接裂纹，称为延迟裂纹。

（1）延迟裂纹

延迟裂纹，是指裂纹产生不是在焊接过程中形成，而是焊后在一定时间内才形成，也就是说裂纹形成有一个孕育



期。延迟裂纹习惯称为冷裂纹。也就是说在一个较低的温度下形成的裂纹系列。显然延迟裂纹只不过是冷裂纹中的一种。

1）延迟裂纹形成的现代理论与经典理论　焊接接头金属中的延迟裂纹，主要发生在低碳合金高强度钢中。裂纹的形成是由以下三个因素相互作用的结果：

① 焊缝金属中氢的含量；

② 焊接接头金属承受的拉应力；

③ 钢材淬硬倾向影响到的金属的塑性变化。

焊接接头金属的塑性储备取决于它的显微组织。不同的显微组织将有不同的塑性储备。每一个既定的显微组织其塑性储备是一定的。延迟裂纹倾向则取决于应力状态和氢的含量。两者交互作用决定其孕育期的长短。如果在某一应力状态下，氢含量越高，裂纹的孕育期则越短；反之则长，裂纹倾向小。如果应力条件恶劣，即便是低氢也会产生延迟裂纹。总之是三要素彼此联系和相互作用的结果。

延迟裂纹经典理论认为，裂纹产生主要与马氏体相变有关。马氏体相变导致体积膨胀，引起相变应力，同时相变又可能带来组织缺陷，如微裂纹等，也会产生应力集中。在存在相变应力及应力集中的情况下，加之马氏体本身的低塑性，自然会在焊接快冷条件收缩应力作用下，位于马氏体相区内形成裂纹。

2）微组织对延迟裂纹形成的影响　焊接接头金属延迟裂纹与塑性储备的关系，其实质取决于一定热循环条件下的组织状态对裂纹形成的敏感性。有一种观点认为，延迟裂纹敏感性与马氏体的相对量有关。新的观点认为贝氏体组织对诱发裂纹最敏感，具有马氏体-贝氏体混合组织比全马氏体组织具有更高裂纹敏感性。孪晶即片状马氏体将有更高的裂纹敏感性。总之焊接接头出现淬硬组织都有形成延迟裂纹的可能性。

3）延迟裂纹形成敏感区分析

① 母材近缝区即过热重结晶区

a）形成延迟裂纹，主要是在低碳合金高强度钢中，这类钢空淬性很强。在焊接热循环条件下，位于过热重结晶区及重结晶区，非常容易获得马氏体或马氏体＋贝氏体的混合组织。过热重结晶区其组织将更加粗大，因此塑性储备相当差，这是形成延迟，裂纹良好的温床。

b）过热重结晶区具有较复杂的应力状态。

c）来自焊缝金属的氢扩散进入母材，最近的区域就是过热区，而且氢极易在奥氏体晶界富集。

总之根据上述三要素可以看出，焊接接头的过热重结晶区是延迟裂纹形成的多发区。

② 焊缝金属

a）焊缝金属与母材相比，C、S、P 均低一些，相对于母材近焊缝区，焊缝金属有较大的塑性储备。

b）焊缝金属具有粗大的柱状晶组织，在一次结晶晶界上常有先共析铁素体析出，它不像母材近缝区具有氢富集于晶界的先天条件。

c）多道焊接，焊道间的重结晶有利于细化组织。

d）多道焊接，焊道间热影响有消氢去应力的作用。维持一定的层间温度也有利于去氢。总之焊缝金属延迟裂纹倾向小于母材近缝过热区。

4）延迟裂纹的形态及鉴别　延迟裂纹根据在焊接接头出现的部位可分为以下两种。

① 焊趾裂纹，裂纹起源于紧贴熔合线应力集中处，由表面产生向厚度纵深发展于母材过热重结晶区内。

② 焊根裂纹，裂纹起源于焊接坡口根部间隙处，裂纹走向可以是在母材近缝过热区，也可以在焊缝金属内部发展。

延迟裂纹是焊接接头常见的一种冷裂纹。淬硬组织、氢的扩散富集于晶界上，以及应力作用导致裂纹萌生与发展，这就是延迟裂纹形成机理。根据形成机理则决定了延迟裂纹的形貌。典型的延迟裂纹，裂纹萌生与发展均位于母材过热重结晶区，裂纹走向以沿晶发展与穿晶发展混合形态。其形态表现为短程串接，单道断续发展，带有枝叉，端部尖细的特征。如果是焊根起源的延迟裂纹向焊缝金属内部发展，则以穿晶为主发展。

5）延迟裂纹的预防与生产实践　经验表明产生裂纹后，清除裂纹再补焊修复并非易事。加之生产过程中对工人考核焊缝又以一次合格率的指标。在一般情况下，焊接这类钢都比较重视。工艺要求也比较严格，焊接这类钢典型焊接方法是手工打底埋弧自动焊接。按工艺规定，选择低氢焊接材料，并充分给予烘干，手工电弧焊条备有保温桶防潮，焊前和焊接过程预热保持一定的层间温度，焊后及时入炉消氢和去应力低温退火，故通常不会形成延迟裂纹。偶尔出现裂纹，多是在冬季，由于环境温度较低，有时预热温度不足或未及时入炉低温退火或后热措施不利等，位于第一道手工打底焊道母材过热区产生裂纹。与形成马氏体有关。因为选择焊条已是经烘干的低氢焊条，焊接预热也排除了母材潮湿的可能性，多层焊有利于氢逸出等因素，进入母材过热区的氢极微，排除了氢的主导作用。上面已分析到马氏体本身塑性储备较差，且存在相变应力，在焊接热应力作用下也有可能产生裂纹。这类裂纹类似于延迟裂纹，可归类于热应力裂纹。显微形貌裂纹走向以穿晶为主与沿晶混合形态，显微组织则以马氏体为主。在生产实践中，情况比较复杂，裂纹的形貌也不那么典型，那么必须根据裂纹形成机理和形貌特征，结合生产工艺给予制定。必要时借助于其他手段给予辅助制定。

（2）层状撕裂

焊接结构件，尤其厚板焊接时，拘束应力大，残余应力高。在焊接热影响区或靠近热影响区部位，由于母材受厚度方向应力，在平行轧制方向产生具有层状和台阶状形态的裂纹称为层状撕裂，它产生于常温。裂纹大部分呈穿晶分布，具有典型的冷裂纹特征。层状撕裂在焊接母材中萌生发展，裂纹平行轧制方向呈台阶扩展形态。层状撕裂的板材，通常具有严重的带状组织。层状撕裂的产生，首先是在板厚方向巨大应力作用下使夹杂物与基体剥离萌生成水平裂纹，再沿着带状组织分层扩展，不同层间的裂纹由细而直立裂纹连接起来，使整个裂纹成为阶梯状。

6.3　再热裂纹

对于焊后经过去应力退火，或虽不经任何热处理但处于一定温度下服役的焊接件，在焊缝的热影响区（粗晶区）产生沿原奥氏体晶界分布的纵向裂纹，称为再热裂纹或去应力退火裂纹。再热裂纹不是发生在焊接过程中，而是在焊缝再次加热时产生的。一些含 Cr、Mo、V 等合金元素的高强度钢、耐热钢等，在焊后进行去应力退火时，往往在热影响过热区出现纵向分布的再热裂纹。

再热裂纹的金相特征：裂纹常发生于热影响过热区靠近焊缝的粗晶区，沿粗大的原奥氏体晶界开裂并扩展，裂纹属晶间型。裂纹多带分叉，边缘有楔型开裂特征。有时在奥氏体晶界上呈不连续显微孔穴开裂点串集成晶间裂纹。还有可能在三晶粒交界处呈楔型开裂等形貌。典型的再热裂纹多发生在焊趾和焊根部。焊根再热裂纹起源于根部，在近缝的粗晶区内形成多道大致并行、沿奥氏体晶界扩展的裂纹。在接近表面的裂纹内有严重氧化现象——灰色氧化物。离表面较远处，晶界开裂多道并行，裂纹无氧化现象。这是根部再热裂纹的重要形态特点。

编写：王　荣（上海材料研究所）

第 11 章　非铁金属金相检验

1　铝及铝合金

由于铝具有储量大、开采冶炼多、密度很小，高的导电性、导热性、抗蚀性能，其铸造性、切削性、加工成形性能也十分优异，特别是通过合金化、热处理、加工硬化等手段可以显著提高铝合金的强韧性，并使它们具有较高的比强度（抗拉强度和密度的比值），因而它们的应用极为广泛，随着材料技术的进步，各类新型铝合金及其铝合金制备技术也在不断出现，对铝合金的分析检验也提出了新的要求。

铝及铝合金金相检验的一个重要内容是检验铝合金在加工过程中形成的不良组织，如铸造铝硅合金中的针状共晶硅、铸造铝合金中的针孔及各类宏观缺陷、加工铝合金中的加工缺陷、铸造及形变铝合金热处理过程中产生的过热过烧组织等。这些不良组织会显著恶化铝合金的性能，必须通过金相检验来判定铝合金制品的质量，探讨各种缺陷的形成原因，以改进工艺，提高制品的质量。因而金相检验是铝合金制品质量控制的重要手段。

铝及铝合金中的相分析主要依赖于相图的运用。铝是面心立方晶格，无同素异构转变，因而铝合金的强化主要依靠合金化（固溶强化）、时效强化（弥散强化）和冷加工（加工硬化），铝合金中出现的各类相均可以在有关的相图中得到。确认各种合金（杂质）元素的加入而形成的金属间化合物相是铝合金金相检验的另一个重要内容。

1.1　铝合金的分类

按加工方法，可将铝合金分为铸造铝合金和形变铝合金。

1）铸造铝合金　由于出现共晶组织，其塑性差，液体流动性好，适合铸造，故称铸造铝合金。根据在铝基体中加入的主要合金元素分为铸造铝硅合金（ZL1XX）、铸造铝铜合金（ZL2XX）、铸造铝镁合金（ZL3XX）、铸造铝锌合金（ZL4XX）、铸造铝混合稀土合金、铸造铝锂合金等。

2）变形铝合金通过加热得到单相固溶体，塑性变形能力较好，适合于冷热加工。

① 根据其能否采用热处理手段来强化性能，分为可热处理强化铝合金：硬铝 LY（Al-Cu-Mg-Mn）系列、锻铝 LD（Al-Mg-Si-Cu）系列、超硬铝 LC（Al-Zn-Mg-Cu）系列及其他系列（如 Al-Li））。不可热处理强化铝合金：纯铝 L 系列、防锈铝 LF（Al-Mn，Al-Mg）系列。

② 根据在铝基体中加入的主要合金化元素又可分为 Al-Cu 系、Al-Mg 系、Al-Mn 系、Al-Si 系、Al-Mg-Si 系、Al-Zn-Mg 系。这些系列铝合金的合金化程度和力学性能都没有铸造铝合金的高。

③ 根据合金性能和用途可分为抗腐蚀铝合金、高强度铝合金和超高强度铝合金。

1.2　铸造铝合金

1）铝硅合金系列　即 ZL1××类合金该系列合金是铸造铝合金中应用最广的一类合金，以铝硅二元合金为基础。铸造铝硅合金一般含硅量的质量分数 4.5%～13%，具有良好的流动性、小的线收缩、低的热裂性和良好的气密性，并且有较好的力学性能和耐磨性能。

组成相：亚共晶铝硅合金在凝固过程中先生成树枝状的 α 铝相，余下部分铝液在 α 铝树枝晶间生成（α + Si）共晶体。

过共晶铝硅合金则首先析出多边形块状初生硅，如图 7.11-1 所示，然后再生成（α + Si）共晶体。铝硅共晶体中的 Si 一般呈粗大针状分布，会降低合金的力学性能。生产上多采用变质处理的方法来提高铸造铝硅合金的综合性能。经过良好变质处理的共晶硅得到了细化，呈点球状。其显微组织为均匀分布的树枝状 α 铝初晶及细粒状硅与铝基体组成的（α + Si）共晶，见图 7.11-2。



图 7.11-1　未变质的共晶硅

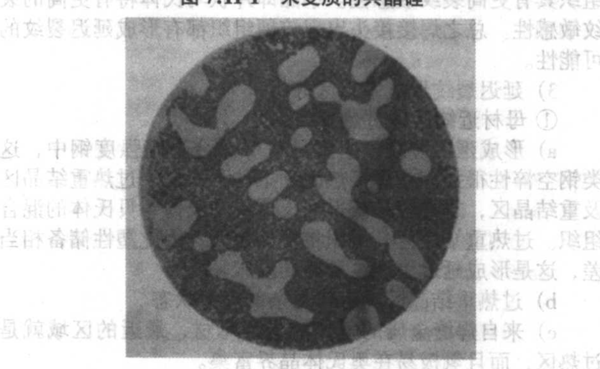


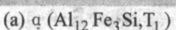
图 7.11-2　良好变质处理的共晶硅

此外，铝硅合金中常含有杂质元素铁，会形成粗大针状铁相 {$FeAl_3$、α（$Al_{12}Fe_3Si$，T_1）、β（$Al_9Fe_2Si_2$，T_2）}，损害合金的力学性能。杂质铁的不良作用可以通过加入少量锰元素，因生成块状 Al_6（MnFe）而改善。图 7.11-3 为部分铁相的形态。

铝硅二元合金的力学性能较差。通过添加各种合金元素，得到多元的铝硅铸造合金，如 Al-Si-Mg 合金（ZL101、ZL104）、Al-Si-Cu-Mg 合金（ZL108、ZL109）等；在 Al-Si-Mg 合金中，除以上所提到的各相以外，还会出现 Mg_2Si 新相和（α + Si + Mg_2Si）三元共晶组织，三元共晶是不平衡组织，由不平衡冷却和成分偏析所引起。而在 Al-Si-Cu-Mg 合金中，则会出现 θ（Al_2Cu）、S（Al_2CuMg）、W（$Al_xMg_5Cu_4Si_4$）等新相，见图 7.11-4。

2）铝铜合金系列　即 ZL2XX 类合金，有较好的热强性，可通过热处理时效强化。铸造性比铝硅系差，气密性低，相对密度大，抗蚀性差，为改善性能，合金中加入一定量的 Si、Mn 等元素，为细化组织，还加入少量 Ti，合金中还存在少量的杂质 Fe。



(a) q ($Al_{12}Fe_3Si,T_1$)



(b) β ($Al_9Fe_2Si_2,T_2$)



(c)Al_6(MnFe)

图 7.11-3　铝硅合金中常见部分铁相的形态

该合金中的主要相有 θ (Al_2Cu)、T ($Al_{12}Mn_2Cu$)、Al_6Mn、Al_3Ti 等新相，杂质相 β ($Al_9Si_2Fe_2$)、N (Al_7Cu_2Fe) 等，可分别形成 (α + Al_6Mn)、(α + θ) 二元共晶及 (α + θ + $Al_{12}Mn_2Cu$) 三元共晶。

3) 铝镁合金系列　即 ZL3XX 类合金，又称为耐蚀铸造铝合金，有高的抗蚀性、强度、切削性能和表面光洁度，铸造性能比铝硅系差。

该合金中的主要相 α (Al) + β (Mg_5Al_8) + $FeAl_3$。

4) 铝锌合金系列　即 ZL4XX 类合金，有良好的铸造性能、切削性能、焊接性能和尺寸稳定性，铸态即有明显的时效硬化能力，抗蚀性比铝硅合金系差。合金中的相组成 α (Al) + Mg_2Si + β ($Al_9Fe_2Si_2$)。

5) 铸造铝合金的金相检验标准　铸造铝合金的金相检验包括宏观检和微观检验，主要检验依据是原机械部标准 JB/T7946—1999 铸造铝合金金相，其中 JB/T7946.2—1999 用于铸造铝合金针孔的评定、JB/T7946.1—1999 用于铸造铝硅合金的变质效果的评定、JB/T7946.3—1999 用于铸造铝硅合金的热处理过烧组织的评定，JB/T7946.4—1999 用于铸造铝铜合金晶粒度的评定。此外，金相检验也通常包括显微疏松的观察。

1.3　变形铝合金

(1) 变形强化铝合金

变形强化铝合金只能采用加工硬化的方法来提高强度，主要有纯铝合金和防锈铝合金。纯铝中主要的杂质元素为硅、铁，由于它们在铝中的固溶度很小，因而通常以杂质相的形态存在，如 $FeAl_3$ 相呈针状或细条状，初生 $Al_{12}Fe_3Si$ 呈枝条状，共晶 $Al_{12}Fe_3Si$ 呈骨架状。经变形加工后，杂质相被破碎沿压延方向呈不连续的条带状排列，组织呈变形纤维状。

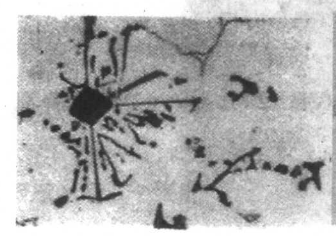
防锈铝合金主要有铝镁系合金和铝锰系合金。铝镁系合金中有 LF2、LF3、LF5、LF6 等牌号，含镁量均小于 7%。合金中除 α 铝外，主要有 β (Mg_2Al_3) 相，以及 Mg_2Si，T_2 ($Al_9Fe_2Si_2$) 等杂质相，分别呈点状或网络状分布。

铝锰系合金主要有 LF21，含锰质量分数为 1.0% ~ 1.6%，平衡组织应为 α 铝及 Al_6Mn；但在实际中，由于冷却速度以及杂质的影响，组织中会出现 (α + Al_6Mn) 共晶及粗大片状 Al_6 (MnFe)。图 7.11-5 为半连续铸造 LF6 混合酸水溶液侵蚀的金相组织，图 (a) 中 1 为 β (Mg_2Al_3)，2 为 Mg_2Si。图 (b) 为经 LF6Y 冷轧板材的金相组织。

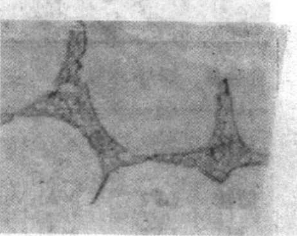
(2) 热处理强化铝合金

热处理强化铝合金包括锻铝、硬铝、超硬铝等种类。它们的热处理强化原理基本相同，即将铝合金加热到溶解度曲线温度以上，保温一定时间后，迅速冷却得到过饱和固溶体 (此工艺称为固溶处理)；固溶处理的温度应尽可能地高，以提高铝基体中的溶质原子的固溶度，但又要注意不要超过晶界上的共晶体的共晶温度，以免造成过烧缺陷。经固溶处理后，合金的基体为过饱和 α 铝，有较好的塑性。将过饱和固溶体在室温或一定的温度 (如 180℃) 保温一定时间，过饱和固溶体中会析出细小的弥散强化相，这样的处理分别成为自然时效与人工时效。按时效程度的不同，又可分成欠时效、峰值时效和过时效。在欠时效状态下，过饱和固溶体中产生了溶质原子的富集，即所谓的 G.P 区，可以在电镜下分辨，并使合金的硬度有所提高；在峰值时效状态下，过饱和固溶体中析出了半共格或共格的弥散强化相，如 Al-Cu 合金中的 θ″或 θ′相，但这两种相在光学显微镜下也很难分辨，此时合金的硬度最高；在过时效状态下，θ′析出相已变成稳定的 Al_2Cu 相，并不断聚集长大，可以在光学显微镜下予以分辨，此时，合金的硬度下降，但塑性又有所回复。

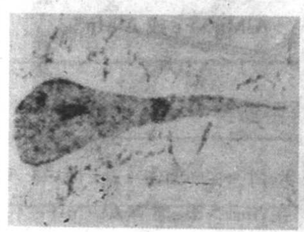
变形铝合金的热处理除了上面所提到的自然时效 (CZ, T4) 与人工时效 (CS, T6) 外，为进一步提高合金的力学性能和耐应力腐蚀性能，有开发出形变热处理 (热机械处理) 工艺，如固溶处理后立即进行冷变形加工，然后再进行时效处理。这样处理的目的是为了使析出弥散强化相尺寸更小，分布更均匀，从而提高强化效果。同样，这样的组织特征在光学显微镜下也是无法分辨的。



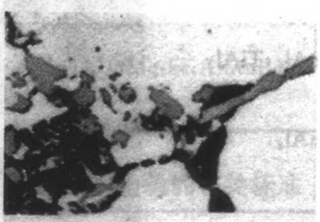
(a)Mg_2Si



(b) θ (Al_2Cu)



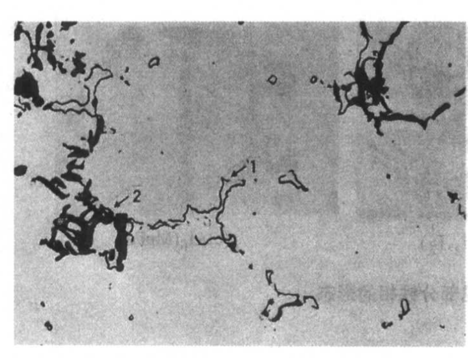
(c)S(Al_2CuMg)



(d)W($Al_xMg_5Cu_4Si_4$)

图 7.11-4　铝合金中常见相的特征形态





(a)半连续铸造状态 400×

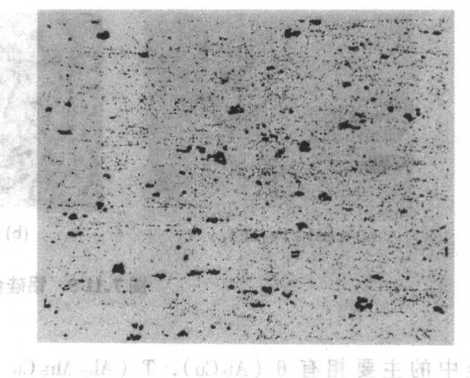

(b)冷轧板材 210×

图 7.11-5 LF6 合金的金相组织

1）锻造铝合金 是铝-镁-硅-铜系合金，是由铝-镁-硅系合金发展而来。此类合金具有良好的热塑性，可采用锻造工艺将其制成形状较为复杂的零件。代表性的合金牌号有 LD2、LD10 等。合金中常见的强化相有 θ（Al_2Cu）、β（Mg_2Si）、S（Al_2CuMg）等。图 7.11-6 是半连续铸造 LD10 合金的金相组织，图 a 中 1 为 Mg_2Si，呈多角形片状；2 为 Al_2Cu，呈浅红色；3 为 S（Al_2CuMg）相；4 是 Al_6（FeMnSi）相。图 b 是 XC051 型材（CS 态）的金相组织。

2）硬铝合金 硬铝是铝-铜-镁系的时效强化合金，一般还加有少量的锰。其中的铜与镁为主要合金元素，通过析出 θ（Al_2Cu）相和 S（Al_2CuMg）相，起到沉淀硬化作用。由于合金的非平衡冷却和偏析，在铸态 LY12 合金中 α 枝晶处可能会出现（α+S）、（α+θ）、（α+θ+S）等二元及三元共晶组织，以及 Al_6（Fe Mn）、Al_6（FeMnSi）、Al_6（Cu_2Fe）、Mg_2Si 等杂质相，由于共晶组织的存在，LY12 合金在固溶处理时应严格控制温度，避免过烧。为提高硬铝合金的耐腐蚀性能，一般采用轧制工艺包覆纯铝，因而在热处理过程中还会产生铜扩散。过烧组织和铜扩散深度是硬铝合金金相检验的主要内容。图 7.11-7，为 LY12 合金的金相组织，图 a 半连续铸造状态，25% HNO_3 水溶液侵蚀，图中 1 为（α+θ+S）共晶，2 为（α+θ）共晶。这些相在变形加工中被粉碎并成条带状分布，如图 b 所示。

3）超硬铝合金 超硬铝合金是在硬铝合金的基础上添加质量分数 4%～8% 的锌而得到，其强度更高，但耐腐蚀性能较差。常见的合金牌号有 LC4、LC9。一般超硬铝合金中的相组成为 α + θ（Al_2Cu）+ S（Al_2CuMg）+ Mg_2Zn + T（$Al_2Mg_3Zn_3$）等相。图 7.11-8 为 LC4 合金半连续铸造态及热压板材（CS 态）典型金相组织，混合酸水溶液侵蚀。



(a)半连续铸造状态 未侵蚀 600×

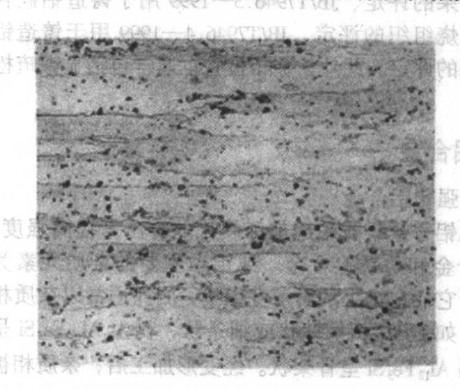
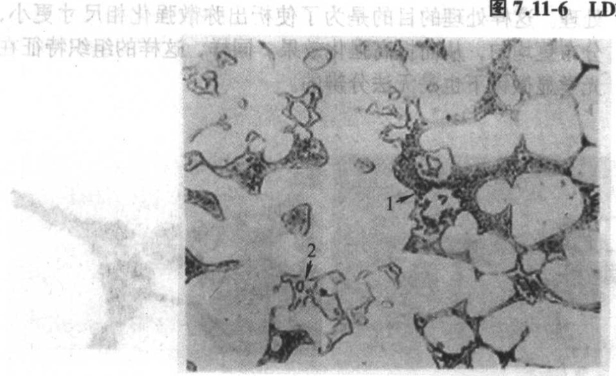

(b)XC051型材 210×混合酸水溶液侵蚀

图 7.11-6 LD10 合金的金相组织



(a) 半连续铸造状态 320×
25%HNO_3水溶液侵蚀

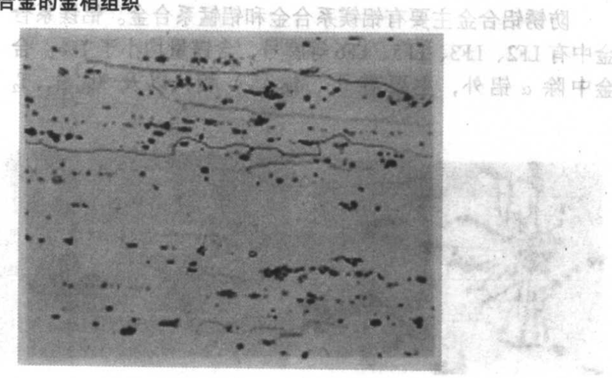
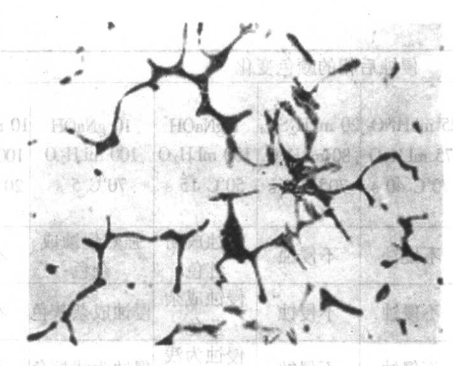
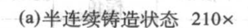

(b) 热压板材（CZ 态） 210×
混合酸水溶液侵蚀

图 7.11-7 LY12 合金的金相组织



(a)半连续铸造状态 210×

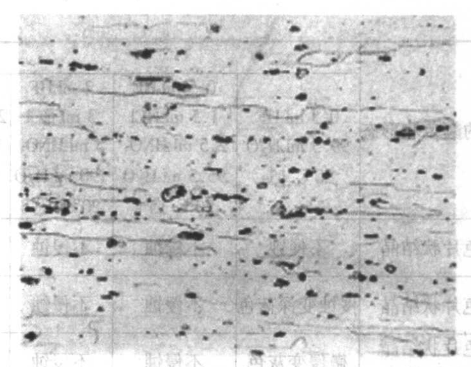

(b) 热压板(CS态) 210×

图 7.11-8 LC4 合金的金相组织

(3) 变形铝合金金相检验标准

1) 金相检验标准 GB/T3246.2—2000 变形铝及铝合金制品低倍组织检验方法规定了变形铝及铝合金铸锭和加工材、制品的低倍组织检验时试样制备(包括圆铸锭、挤压制品、锻件、板材等)、试样侵蚀、组织检验、缺陷分类、断口检验方法和制品的晶粒度检验方法及试验记录等内容。

2) 标准 GB/T3246.1—2000 变形铝及铝合金制品显微组织检验方法主要用于变形铝及铝合金材料、制品的显微组织检验,包括铸锭的显微组织检验、加工制品淬火及退火试样检验、高温氧化、包覆层、铜扩散和晶粒度检验。

铝合金晶粒度的检验方法和其他金属材料的晶粒度检验方法基本相同,其晶粒度的评级可按照标准中的图谱比较确定。也可采用平面晶粒计算法或截距法。

3) 有色金属行业标准 YS/T417.1~4—1999 变形铝及铝合金铸锭及其加工产品缺陷第 1 部分变形铝及铝合金铸锭缺陷;第 2 部分变形铝及铝合金板、带缺陷;第 3 部分变形铝及铝合金缺陷。第 4 部分变形铝及铝合金铸轧带缺陷。

(4) 铝合金中主要相的侵蚀特征

铝合金中主要组成相与金属间化合物相的种类较多,它们的鉴别也比较复杂,目前尚无相关的国家标准,一般可以通过用不同的试剂侵蚀后,观察其色泽的变化予以鉴别。其结果的正确性已通过电子探针、电子衍射等方法所证实。铝合金相鉴别的试剂及相的腐蚀特征见表 7.11-1。

1.4 铝合金试样的制备

(1) 宏观检验试样的制备

铝合金的宏观检验包括断口检验和低倍检验两种方法。

铝合金低倍检验试样应根据检验目的或按照有关标准的要求从特定的部位取样,对受检面应采用铣切加工(或其他方法)方法使其表面粗糙度不低于 $R_a3.2\ \mu m$,再用汽油、酒精、丙酮等溶剂将试样表面的油污去尽,以利于低倍组织的清晰显示。

(2) 铝合金的金相样品制备技术

铝及铝合金的制样过程中必须避免形成较深的变形层。取样时可以用手工或机械锯切的方法在需要分析的部位取样,然后用铣刀、锉刀或粗砂纸将受检面磨平(磨去 1~3 mm),而不宜用砂轮切割或磨平;再用金相砂纸由粗到细逐道磨制,一般磨到 600# 砂纸即可;铝合金的抛光可以采用机械抛光、化学抛光和电解抛光,以机械抛光较为常用。机械抛光分为粗抛和细抛两步,粗抛可用浓度较大、粒度较粗(5 μm 左右)的氧化铝、氧化铬粉与水混合的悬浮液或金刚石研磨膏,在 500~600 r/min 的细帆布或毛呢上进行;细抛则采用浓度较稀、粒度较小(小于 1μm 左右)的氧化铝、氧化铬悬浮液或金刚石研磨膏在 150~200 r/min 的丝绒上进行;如果磨制不当则可在磨面表面生成一层灰白色的氧化膜,经侵蚀后表面发灰,高倍观察时可见铝基体上的许多小黑点。正确的抛光样品表面极光亮,无磨痕和脏物;对工业纯铝和高纯铝试样细抛后无法去除磨痕的,可用电解抛光的方法制样。

表 7.11-1 铝合金中主要相侵蚀前后的特征

组成相	抛光态的颜色和形态	侵蚀后相的颜色变化								
		0.5 mLHF 99.5 mLH_2O 20℃ 10 s	0.5 mLHF 1.5 mLHCl 2.5 mLHNO_3 95.5 mLH_2O 20℃ 15 s	2 mLHF 3 mLHCl 5 mLHNO_3 190 mLH_2O 20℃ 15 s	25 mLHNO_3 75 mLH_2O 70℃ 40 s	20 mLH_2SO_4 80 mLH_2O 70℃ 30 s	1 gNaOH 100 mLH_2O 50℃ 15 s	10 gNaOH 100 mLH_2O 70℃ 5 s	10 mLH_3PO_4 100 mLH_2O 20℃ 2 min	10 g $Fe(NO_3)_2$ 100 mL H_2O 20℃ 30 s
Al_7Cr	亮灰色片状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀为浅棕色	不侵蚀	不侵蚀
Al_2Cu	带粉红色白色结晶,轮廓圆滑	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	强烈侵蚀变黑褐色或深棕色	微侵浅棕色	不侵蚀	侵蚀为浅棕色	不侵蚀	强烈侵蚀变黑褐色
Al_3Fe	灰色的针状或片状结晶	不侵蚀	微侵发黑	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀变黑	不侵蚀	侵蚀为暗黄色	不侵蚀	不侵蚀
Al_8Mg_5 或 Al_3Mg_2	浅黄色的网状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	微侵暗黄色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀

续表 7.11-1

组成相	抛光态的颜色和形态	侵蚀后相的颜色变化								
		0.5 mLHF 99.5 mLH_2O 20℃ 15s	0.5 mLHF 1.5 mLHCl 2.5 mLHNO_3 95.5 mLH_2O 20℃ 15 s	2 mLHF 3 mLHCl 5 mLHNO_3 190 mLH_2O 20℃ 10 s	25 mLHNO_3 75 mLH_2O 70℃ 40 s	20 mLH_2SO_4 80 mLH_2O 70℃ 30 s	1 gNaOH 100 mLH_2O 50℃ 15 s	10 gNaOH 100 mLH_2O 70℃ 5 s	10 mLH_3PO_4 100 mLH_2O 20℃ 2 min	10 g $Fe(NO_3)_2$ 100 mL H_2O 20℃ 30 s
Al_6Mn	亮白色片状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀成粉红色	强烈侵蚀成杂色	不侵蚀	不侵蚀
Al_6 (MnFe)	亮灰色片状结晶	侵蚀变深蓝色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀成杂蓝色	侵蚀成杂灰色	不侵蚀	不侵蚀
Al_4Mn	浅灰色片状结晶比 Al_6Mn 暗	微侵变灰色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀为浅棕色	侵蚀为浅棕色	不侵蚀	不侵蚀
Al_3Ni	浅灰色片状结晶	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀蓝灰色	侵蚀暗棕色	不侵蚀	不侵蚀	微侵发暗	不侵蚀	不侵蚀
$Al_3(CuNi)_2$	灰色树叉状或骨骼状结晶	侵蚀变棕色	侵蚀变棕色	侵蚀变棕色	侵蚀变棕色	侵蚀浅棕色	不侵蚀	侵蚀变棕色	不侵蚀	不侵蚀
Si	灰色的片状、针状、点状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
Al_3Ti	亮灰色片状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
Al_7Cu_2Fe	亮灰色针状结晶	不侵蚀	侵蚀棕色	侵蚀浅棕色	侵蚀变褐色	强烈侵蚀变黑褐色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
Al_2CuMg	浅黄色蜂窝状结晶	侵蚀变浅棕色	侵蚀黑褐色	侵蚀变褐色	侵蚀变褐色	侵蚀变棕色	侵蚀变棕色	侵蚀变棕色	侵蚀变浅棕色	侵蚀变棕色
$Al_{12}CuMn_2$	浅灰色枝叉状或片状	强烈侵蚀变褐色	强烈侵蚀变黑褐色	侵蚀变褐色	不侵蚀	强烈侵蚀变黑褐色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
Al_6Cu_3Ni	浅灰色树叉状或骨骼状结晶较 $Al_3(CuNi)_2$ 亮	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	微侵发暗局部溶去	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
Al_9FeNi	亮灰色片状、针状结晶	侵蚀浅棕色	侵蚀变杂色	侵蚀变暗灰色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀变棕色	侵蚀变浅棕色	不侵蚀
$\alpha(Al_{12}Fe_3Si)$	浅灰色骨骼状结晶	侵蚀变亮黄色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀成棕色	侵蚀变浅棕色	不侵蚀
$\beta(Al_9Fe_2Si_2)$	亮白色针状或片状结晶	侵蚀变浅棕色	侵蚀变浅棕色	不侵蚀	不侵蚀	侵蚀变暗局部溶去	不侵蚀	侵蚀成浅黄色	侵蚀成浅棕色	不侵蚀
Mg_2Si	枝杈状或骨骼状结晶因抛光而呈蓝色	海蓝色或杂色	侵蚀变深褐色或杂色，局部溶去	侵蚀变深褐色或杂色，局部溶去	侵蚀变黑褐色溶去	侵蚀变黑溶去	蓝色或杂色	海蓝色	侵蚀变褐色	侵蚀变褐色
$Al_2Mg_3Zn_3$	浅灰色蜂窝状结晶	不侵蚀	侵蚀为棕色	侵蚀黑褐色	侵蚀变褐色	严重侵蚀变黑褐色	不侵蚀	侵蚀不均为杂色	侵蚀变浅棕色	不侵蚀
$Al_{10}Mn_2Si$	灰色树叉状或片状结晶	侵蚀变深灰色	侵蚀变棕色	不侵蚀	不侵蚀	严重侵蚀变黑褐色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
$Al_8FeMg_3Si_6$	浅灰色枝杈状或骨骼状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
AlFeMnSi	浅灰色块状或骨骼状结晶	侵蚀变浅棕色	侵蚀变浅棕色	微侵变黄灰色	不侵蚀	强烈侵蚀成黑褐色，局部溶去变黑	不侵蚀	微侵变亮白色	不侵蚀	不侵蚀
W ($Al_XCu_4Mg_5Si4$)	青灰色块状或骨骼状结晶	不侵蚀	侵蚀不均，呈棕色和灰色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
$AlCuFeSi_2$	亮灰色骨骼状结晶	不侵蚀	侵蚀变褐色	微侵变暗	不侵蚀	强烈侵蚀变黑褐色	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	强烈侵蚀变黑褐色
AlFeMgSiNi	浅灰色的枝杈状或骨骼状结晶	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	强烈侵蚀变暗，局部溶去	微侵发暗	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀
AlFeSiNi	浅灰色的针状结晶	侵蚀变浅棕色	侵蚀变棕色	侵蚀变浅棕色	不侵蚀	侵蚀变暗，局部	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀	不侵蚀

2 铜及其铜合金的金相检验

铜及铜合金具有优良的导电、导热性能，足够的强度、弹性和耐磨性，良好的耐腐蚀性能，在电气、石油化工、船舶、建筑、机械等行业中广泛应用。

2.1 铜合金分类

铜及其合金按所含的主要组元可分为紫铜、黄铜、白铜和青铜四大类。依据加工方法的不同，又可分为铸造铜合金和形变铜合金。



紫铜为含少量杂质或添加少量其他元素的纯铜，按含氧量和生产方法的不同，可以分为工业纯铜和无氧铜两种。工业纯铜按其含氧量的增加分 T1、T2、T3、T4 四个等级；无氧铜分为 TU1、TU2、磷脱氧铜 TUP、锰脱氧铜 TUMn 等；此外还有微量合金化的磷铜、碲铜、银铜等。

黄铜是以锌为主要合金组元的铜合金。铜-锌二元合金称普通黄铜。在普通黄铜的基础上加入其他合金组元者称特殊黄铜，如铅黄铜、锡黄铜、铝黄铜、锰黄铜等。

白铜是以镍为主要合金元素的铜合金。若添加其他组元，则形成复杂的白铜、如锌白铜、锰白铜等。

青铜原指铜与锡的合金，现已泛指除紫铜、黄铜、白铜以外的各类铜合金，包括普通青铜（锡青铜）和特殊青铜（铝青铜、硅青铜、铍青铜等）。

2.2　铜合金中的相及其特征

（1）α 固溶体

常用元素中，除镍在铜中无限固溶外，锌、锰、铝、锡、铍、硅等均在铜中有较大的固溶度，形成以铜为基的 α 固溶体。α 固溶体与纯铜具有相同的面心立方晶格。随固溶元素的不同，性能有很大差异。铸态 α 相晶粒往往呈现树枝状结构特征，均匀化退火后可消除枝晶偏析。

（2）游离的纯组元相

铅和铋在铜中几乎不固溶且与铜不生成任何金属间化合物。当这两种元素以杂质形式残留在铜中或以合金元素形式加入铜中时，它们将与铜形成易熔共晶，这种共晶几乎完全由低熔点的纯铅及纯铋组成。铜中加入铁或铬时，仅少量固溶于 α 基体中，其余则以点状的游离铁相或铬相存在。

（3）金属间化合物

1）铜与非金属元素形成的化合物　氧、硫、磷与铜分别形成 Cu_2O、Cu_2S 及 Cu_3P 化合物。这些化合物性脆，与铜形成共晶分布于晶界。由于磷在 α 固溶体中有一定溶解度，且溶解度随温度降低而明显减小，因此当合金中磷含量不多时，在高温下可全部固溶于 α 相中，当温度降低后，从 α 相中析出 Cu_3P 质点，此时 Cu_3P 将以较为分散的质点形态分布在 α 基体中。

2）电子化合物　铜与周期表中ⅡB、ⅢA 及ⅣA 族元素形成电子化合物。这类化合物的结构稳定性主要取决于电子浓度。当电子浓度为 3/2 时，出现体心立方（或密排立方、复杂立方）结构的 β 相。当电子浓度为 21/13 时，出现 γ 相，具有复杂的立方结构。电子浓度达 7/4 时，出现密排立方结构相。在几种电子化合物中，β 相在常规铜合金中经常出现，对合金性能影响很大。

3）沉淀强化相　铍青铜中的 γ 相、BeNi 相、Be_2Ti 相，硅青铜中的 Ni_2Si 相，钛青铜中的 Cu_3Ti 相以及铬青铜中的铬相，锆青铜中的 Cu_3Zr 相等的固溶度，随温度降低而急剧减小。生产中可通过淬火及时效处理使合金强化。

2.3　铜合金的组织

（1）铜合金中的非金属夹杂物及铜合金的氢脆

铜及铜合金中的夹杂物数量较多，特别是有害的杂质元素形成的低熔点夹杂或硬而脆的杂质将严重的影响材料的力学性能，因此必须严格地控制材料中夹杂物。常见的夹杂物有 Cu_2O、CuS、MnS、Cu_3P、BeC、Fe、Pb、Bi 等，其中 Cu_2O 和 CuS 常在铜及其合金中出现，Cu_3P 主要出现在磷青铜中。在光学显微镜明场下观察，Cu_2O 为点状或球状，呈灰蓝色；CuS 为点状或块状，呈青灰色；Cu_3P 为不规则形状，呈深灰褐色。Pb 为点状或网状，呈深灰色；Fe 为星状或点状，呈蓝灰色

氧在铜中一般以 Cu_2O 的形式存在，铸态时与铜组成（$Cu+Cu_2O$）共晶体，分布在铜的晶界上，见图 7.11-9。纯铜中氧的含量较高时，在氢气等气氛退火过程中，氢会在高温下渗入铜内与 Cu_2O 作用，形成高压水蒸气，这种水蒸气在强度较低的晶界形成逸出通道，导致铜的开裂；未逸出的水蒸气形成气泡作为裂源，在以后的加工或使用过程中进一步扩展而产生开裂。因此必须严格控制铜中的氧含量。一般纯铜容易产生氢脆病，而磷脱氧铜或锰脱氧铜不易产生氢脆病。

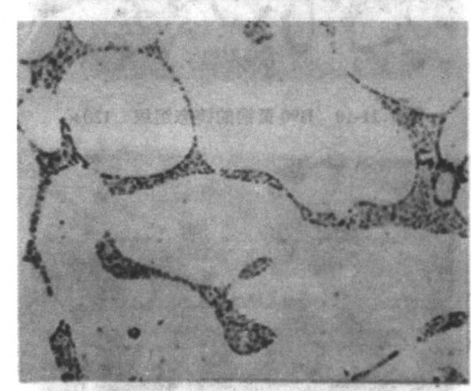


图 7.11-9　紫铜中的（$Cu+Cu_2O$）共晶体 抛光态 200×

（2）纯铜的金相组织

纯铜（也称紫铜，因其在室温轻微氧化后呈紫红色）纯铜的显微组织为 α 铜晶粒。其铸锭低倍组织多为粗大而发达的柱状晶，高倍下为单晶铜晶粒。经冷加工变形后，晶粒被破碎并拉长，得到纤维状组织。经再结晶退火后，得到等轴晶粒；由于铜为面心立方晶系，加工退火后易产生孪晶，故其组织为等轴晶，伴有相当数量的孪晶，并存在明显的位向差。

（3）黄铜的金相组织

1）普通黄铜　当黄铜中的锌含量较少时为单相黄铜，如 H96、H80、H75 等黄铜，其显微组织为 α 固溶体，即锌在铜中的固溶体。随着锌含量的增加，其显微组织中出现 α+β 两相组织，即为两相黄铜，如 H62、H59 等黄铜。β 相是以 ZnCu 电子化合物为基的固溶体，属体心立方晶格。因此，根据黄铜合金的成份，可以利用铜-锌两元合金相图轻易地判断出该合金的显微组织。

单相 α 黄铜的铸态组织具有明显的树枝晶及偏析特征，枝轴含铜量较高，难侵蚀，在显微镜下色泽发亮；枝间含锌量较高，易侵蚀，色泽发暗，见图 7.11-10。

铸态 α+β 两相黄铜在凝固过程中首先析出 β 晶粒，冷却时由 β 相中析出 α 相，两相之间存在位向关系，常表现为魏氏组织的特征。冷速越快，α 相越细。用三氯化铁盐酸水溶液侵蚀时，α 相因为含铜量较高不易腐蚀，明场下呈白亮色，β 相易受腐蚀，颜色较深。经热变形后，其组织为具有带状分布特点的 α 相加 β 相，其中 α 晶粒内有孪晶，见图 7.11-11。

单相 α 黄铜耐蚀性能较好。锌含量较高的 α+β 两相黄铜在海水、含氧中性盐的水溶液中容易出现选择性脱锌腐蚀，且由于 β 相较 α 相在溶液中更呈阳性而优先被腐蚀。

黄铜还容易产生应力腐蚀。历史上黄铜的应力腐蚀表现为库存的黄铜炮弹壳的季节性（多为潮湿的雨季）的爆裂，俗称“季裂”。这是由于存在残余内应力的黄铜构件在某些腐蚀条件下发生了应力腐蚀。应力腐蚀裂纹可以分别呈穿晶或沿晶的方式扩展。因此，对经过冷加工变形的黄铜，一定要及时地进行低温（250℃，1 h）消除内应力退火，并尽量



避免存放或工作环境中的腐蚀性介质。

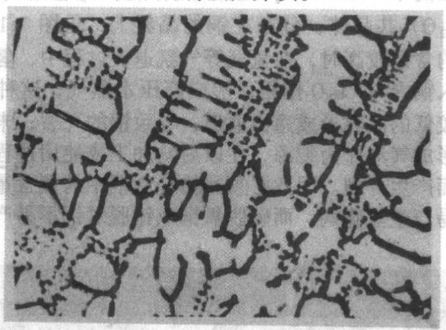


图 7.11-10 H90 黄铜的铸态组织 120×

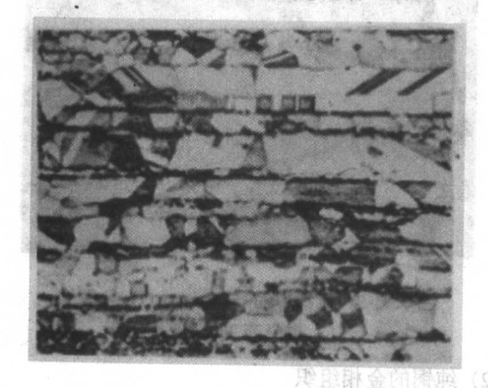


图 7.11-11 热轧 H62 黄铜 120×

2）特殊黄铜的金相组织 通过在铜锌二元合金中加入某些合金元素所得到的特殊黄铜，一般铸造特殊黄铜中加入合金元素量较多以增加铸件的强度，形变黄铜中加入合金元素量较少以得到高的塑性。其相的组成同样可以用铜-锌两元合金相图来分析，但必须将加入的合金元素折合为锌当量。根据试验结果，各合金元素的锌当量系数 η 见表 7.11-2。

表 7.11-2 特殊黄铜中各个合金元素的锌当量系数

合金元素	Mn	Pb	Al	Si	Fe	Sn	Ni	Mg	Cd
锌当量系数	0.5	1.0	6.0	10.0	0.9	2.0	−1.3	2.0	1.0

当 η 值大于 1 时，起增锌作用，反之则起减锌作用。用下式可以求出特殊黄铜的名义含锌量：

$$\omega = \frac{A + \Sigma C_i \eta_i}{A + B + \Sigma C \eta_i} \times 100\%$$

式中，ω 为名义锌含量质量分数；A、B 为分别为合金中锌、铜的实际含量质量分数；C_i 为除锌以外各合金元素的实际含量质量分数；η_i 为各合金元素的锌当量系数。

3）铝黄铜 铝能提高黄铜的屈服和抗拉强度及耐蚀性，但降低合金的塑性。铝黄铜的金相组织可以用锌当量的办法来折算铝的作用，如 ZH77-2 铝黄铜，其锌当量质量分数折算为 28.7%，故为单相 α 组织；又如 ZH67-2.5 铝黄铜，其锌当量位于两相区，故其组织为 α + β 两相黄铜，其中基体主要为相 β，缓冷时由 β 相中析出针状 α 相。当铝的含量较高时，其组织就不能再用锌当量的办法来分析，如对含铝质量分数 4% 的 Cu-Zn-Al 合金，其组织中将出现脆性的 γ 相。图 7.11-12 为 HAl59-3-2 的铸态组织，其基体为 β 相，星花状及颗粒状为 γ 相。

4）铅黄铜 在黄铜中加入铅可以提高合金的耐（减）磨和切削性能。铸态时铅质点分布于枝晶间，变形加工后一般以细小粒子的形态均匀分布于合金中，如 HPb74-3 铅黄铜的显微组织为 α + Pb；HPb59-1 铅黄铜的显微组织为 α + β + Pb。

5）锰黄铜 在黄铜中加入锰和铁、铅等元素得到锰黄铜，其力学性能、耐蚀性、工艺性能良好，常用于铸造船用螺旋桨等重型零件。其组织和普通黄铜相同；典型锰黄铜 ZHMn58-2-2 的显微组织为 α + β + Fe。

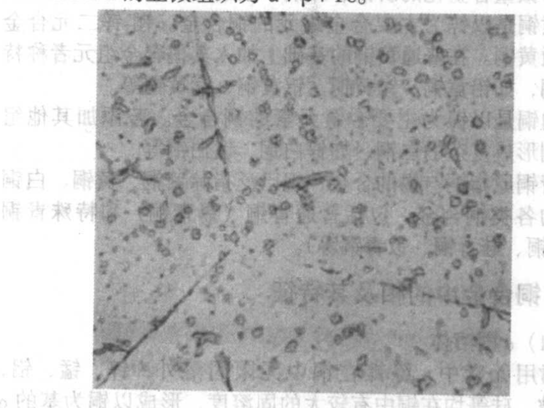


图 7.11-12 HAl59-3-2 的铸态组织 270×

6）锡黄铜 又称海军黄铜，系在黄铜中加入质量分数 0.5～1.5% 的锡，能显著地提高合金在海水中的耐蚀性，特别适用于航海造船工业。HSn70-1 和 HSn62-1 锡黄铜分别为 α 黄铜和 α + β 两相黄铜。后者在 500℃ 附近缓冷或退火时，β 相发生分解，出现细小白亮的 γ 相，此时组织为 α + β + γ。

（4）白铜的组织

二元铜镍合金无限固溶，在室温下为单相 α 相，但其铸态组织中 α 相呈明显的树枝状，枝干含镍量高，侵蚀后呈白亮色；枝晶间含铜较高，侵蚀后色泽较黑。为改善其加工性能，需对白铜进行均匀化退火处理，以消除枝晶偏析。

在铜镍二元合金的基础上再加入锌、锰、铝等合金元素，分别得到锌白铜、锰白铜、铝白铜等。锌在铜镍合金中大量固溶，故一般的锌白铜仍为单相固溶体组织。锰也能大量溶入铜中，故锰白铜的组织也和普通白铜一样。

铝在铜镍合金中的固溶度不大，铝与镍生成 Ni_3Al（θ）及 $NiAl_2$（β）相，这些相在基体中的固溶度随温度降低而急剧减小，故铝白铜可热处理强化。工业铝白铜平衡组织为 α +（α + θ）共析体，淬火后为过饱和 α 单相固溶体，时效后，由 α 相中析出 θ 相。

（5）青铜的组织

1）锡青铜 锡在铜中的扩散很慢，锡易形成偏析，因此锡青铜的铸态组织与平衡态有较大的区别。当锡含量质量分数大于 7% 时，在铸态时就不易获得单相 α 固溶体，且由于 δ（$Cu_{31}Sn_8$）相必须在及缓冷速下才会分解成 ｛α + ε（Cu_3Sn)｝共析组织，故其铸态组织常为树枝状 α 固溶体及（α + δ）共析组织。树枝状 α 固溶体中树干部分为贫锡区，用氯化铁酒精溶液侵蚀时呈白色，外围部分为富锡区，侵蚀时呈黑色。树枝间白亮部分为（α + δ）共析组织，见图 7.11-13。不平衡铸态组织只有经过均匀化退火才能消除成分偏析，获得单相 α 固溶体。

2）铝青铜 铝青铜的力学性能和抗蚀性较好，是铜合金中应用较普遍的一种合金。α 相是铝在铜中的固溶体，塑性良好，易进行冷热变形加工。γ_2 相是以 Cu_9Al_4 为基的固溶体，具有复杂体心立方晶格，硬而脆，在合金中不希望出现 γ_2 相。β 相是以电子化合物 Cu_3Al 为基的固溶体，具有面心立方晶格，在高温下稳定，565℃ 时发生共析转变，即 β→α + γ_2，但共析转变只能在极缓慢的冷却条件下发生。具有共析成分的合金可以将其加热至 β 相区温度后淬火，得到与钢中马氏体组织相似的亚稳定相 β′。在显微镜下 β′呈针状，



若β相分布均匀，数量适中，对提高合金的强度有利。铝青铜中含铝量较低时，在一般铸造冷速下得到单相α组织，含铝量质量分数 8%～9%时，铸态组织中就会出现（$\alpha+\gamma_2$）共析体，分布于α晶粒间，见图 7.11-14。

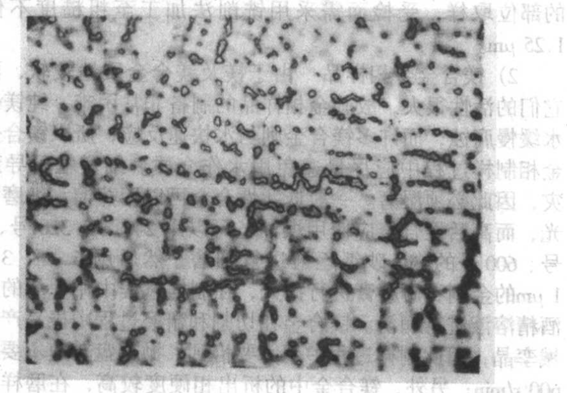


图 7.11-13　半连续铸造 QSn8-0.4 合金的金相组织　120×

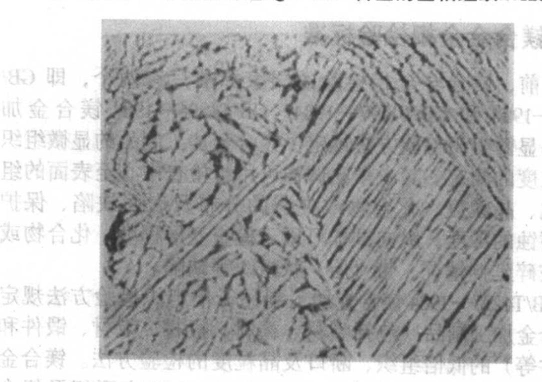


图 7.11-14　QAl9-2 合金的铸态组织　70×

为进一步改善铝青铜的性能，通常再加入铁、锰、镍等合金元素。如常用的铝铁青铜 ZQAl9-4，它的显微组织为 $\alpha+\gamma_2+Fe$，适量的铁可以生成 $FeAl_3$，起到细化晶粒的作用。加入锰能抑制β相的分解，防止脆性 γ_2 相的出现。

3）铍铜　铍铜的相主要为α，是铍在铜中的固溶体，γ_1（有时称β）为无序的体心立方晶格，γ_2 为 CuBe 基体心立方有序固溶体。由于铍在铜中的溶解度随温度的下降而显著减少，因此在铜中加入少量的铍（质量分数一般不大于 2.5%），就可以由于沉淀硬化效应而使铜合金的强度显著提高，同时保持良好的导热和导电性能，在受冲击时不产生火花。铍铜合金很容易进行各种成形加工，如铸造、热锻、挤压、轧制、焊接、电镀等。

常用的铸造铍铜合金中一般尚含有 Co 和 Ni，如高导电和高强度铸造铍青铜等，其铸态显微组织为枝晶状α铜和蓝灰色铍金属间化合物粒子。凝固时形成的初生铍金属间化合物呈汉字形，初生相结晶后形成的次生铍金属间化合物呈棒条状并择优取向，由液相中以包晶形式 γ_1 相。在随后的冷却过程中，γ_1 相共析转变为α和 γ_2，见图 7.11-15，图中黑色部分为（$\alpha+\gamma_2$）共析体。

常用的加工铍青铜有高强度和高导电加工铍青铜等。加工铍青铜合金在形变过程中其铸态组织被破碎，经过固溶处理后，金属间化合物被固溶到α铜中，淬火后形成过饱和α铜固溶体；在随后的时效处理过程中，过饱和α铜固溶体中析出弥散强化的 γ_2 相，但这种强化相在光学显微镜中难以辨别，只能用透射电镜观察。在光学显微镜下，经过时效的铍铜合金晶粒内会出现类似魏氏组织的波纹状结构，并随时效温度的提高而更趋于明显。这是因为波纹状条纹内伴有弥散强化相。固溶不完善或过时效的铍铜合金中的晶界上会有 γ_2 相的聚集。γ_2 相的聚集会降低合金的弥散强化效果，可以用显微硬度法检验时效强化的效果，即一般要求显微硬度大于 320HV。

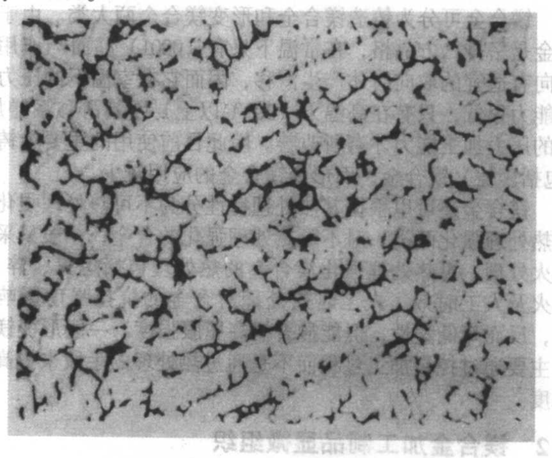


图 7.11-15　QBe2.0 合金的铸态组织　120×

2.4　铜合金试样的制备

1）宏观检验试样　对铜合金铸件或铸锭可以从指定部位取样；对经过变形的加工铜合金根据检测目的可以分别取纵向和横向截面试样。切取的试样应将分析截面用精车或磨加工磨平，并将试样表面的油污去尽，以利于宏观组织或缺陷的清晰显示。宏观检验可以显示铜合金棒（坯）料的整体组织、挤压或锻件中晶粒大小的变化、铸件中的各类缺陷等。

2）铜合金金相试样　应根据需要从有代表性的部位取样，如铸件中的应力集中处、易产生疏松处，以及锻件的纵向或横向截面。铜合金试样可以用手工或机械的方法锯切，这样可以尽量减少制样过程中产生的由形变或热影响而造成的伪组织。可用锉刀先将磨制面锉平，再用金相砂纸由粗到细逐道磨制。要做好各道砂纸间的清洗工作，避免将粗砂粒带到下一道砂纸上。磨样时应注意手对试样的压力要适中，每一道磨制应将前道磨制所留下的磨痕消除为止。正确的磨样后应得到一个磨痕细密的平整的磨面。抛光一般采用机械抛光法，也可以采用化学抛光或电解抛光的方法。

2.5　铜合金金相检验的标准

1）铜中的氧含量的评定　可以参照 YS/T335—1994 电真空器件用无氧铜含氧量金相检验方法进行，即根据铜中含氧产生表面裂纹的特征，用金相显微镜检查裂纹的大小，来判断氧含量。

2）铜及铜合金的晶粒度评定　纯铜和单相黄铜的晶粒度评定可以参照标准 YS/T347—2004 单相铜合金晶粒度测定法或 GB/T6394—2002 金属平均晶粒度测定法中的第三系列评级图（与美国的 ASTM 标准相当）进行。

JB/T5108—1991 铸造黄铜金相适用于评定铸造黄铜中α相的比例和铸造黄铜的晶粒度。

3）黄铜内应力评定　黄铜制品应力腐蚀倾向的评定一般采用氨熏法或硝酸汞检测法。GB8000—1987 可用于检验热交换器用黄铜管的内应力。

3　镁合金的金相检验

镁及镁合金是现代工业用合金中密度最小的金属材料，具有优异的比强度、比模量，特别适用于航空航天工业中要求重量轻、刚性高的整体结构和受冲击的零部件。镁合金的



振动阻尼性能也非常优越，适合于制作仪器的壳体、基座等。

3.1 镁合金的分类

镁合金可分为铸造镁合金和形变镁合金两大类。由于镁合金是密排六方晶格，在常温下只有（0001）晶面与作用力方向有适宜的取向时才产生滑移，因而它在室温下的压力加工能力很低，只有在高温下（200℃以上）因其滑移系增加，它的压力加工能力才有所改善。因此目前使用的主要为铸造（包括压铸）镁合金，而形变镁合金的应用较少。

镁合金还可以根据其热处理特性分为不可热处理强化和可热处理强化两类。对不可热处理强化的合金，一般只采用退火处理。可热处理强化镁合金的热处理包括退火、淬火、淬火及人工时效。人工时效处理对合金的抗拉强度影响不大，反而降低塑性，但能显著提高屈服强度。一般形变镁合金主要通过控制加工过程而不是通过热处理的手段来提高其强度。

3.2 镁合金加工制品显微组织

1）Mg-Mn 系合金的金相组织　在镁中添加 1.3%～2.5%（质量分数）的锰得到合金 MB1，在此基础上再加 0.15%～0.35%（质量分数）的 Ce 即为合金 MB8，两者均系不可热处理强化合金。Mn 在 Mg 中的溶解度很小，且不与 Mg 形成化合物，所以 Mn 实际上以纯 Mn（α-Mn）的形式存在，容易在合金中形成 Mn 的偏析。合金中加入 Mn 有利于提高合金的耐蚀性能，这是由于 Mn 在熔炼过程中与 Fe 形成比较大的 Fe-Mn 化合物，作为沉渣聚集于熔体的底部，从而达到降低有害杂质元素对腐蚀性能的破坏作用。在此基础上再加入少量的稀土元素 Ce，在合金中形成了硬而脆的 Mg_9Ce 相，可以细化晶粒，提高耐热性能。图 7.11-16 为 MB8 板材的纵向冷轧组织。

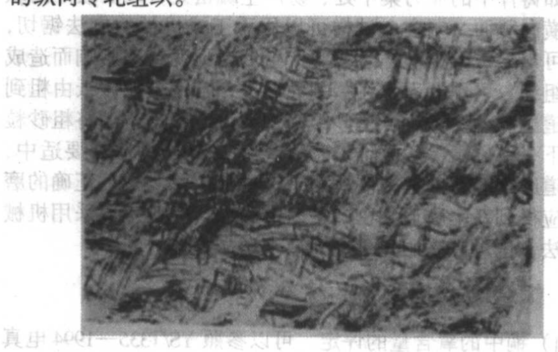


图 7.11-16　MB8 板材纵向冷轧组织　200×

2）Mg-Al-Zn（-Mn）系合金的金相组织　Mg-Al-Zn（-Mn）系合金是发展最早，应用最广的镁合金，可以通过热处理强化。常用的合金牌号有 MB2、MB3、MB5、MB6、MB7 等。当合金中的 Al 的质量分数的含量大于 7%时，由于大量析出弥散强化相 $Mg_{17}Al_{12}$，而使合金的强度明显提高。在退火状态下，$Mg_{17}Al_{12}$ 相沿晶界析出，会显著降低合金的抗应力腐蚀性能，产生晶界型应力腐蚀开裂。在淬火状态下，合金元素主要以固溶状态存在，晶界上没有 $Mg_{17}Al_{12}$ 析出相，故其腐蚀形态为穿晶型应力腐蚀；一般认为，穿晶型应力腐蚀是由于 FeAl 相沉淀于晶粒内部构成腐蚀通道而引起。

3）Mg-Zn-Zr 系合金的金相组织　Mg-Zn-Zr 系合金是工业用变形镁合金中强度最高，综合性能好，应用广泛的结构合金，目前有一个合金牌号 MB15。由于 Zn 在 Mg 中的溶解度随温度变化较大，因而可以通过热处理强化，其强化析出相为 MgZn。在镁合金中加入 Zr 可以细化晶粒，提高强度和耐蚀性。

3.3 镁合金样品的制备

1）宏观检验样品的制备　应按照检验目的从标准规定的部位取样，受检面需采用铣削法加工至粗糙度不低于 1.25 μm。

2）镁合金金相样品　由于镁及镁合金质地较软，而且它们的活性很大，故其金相样品的制备非常困难。纯镁会被水缓慢腐蚀，而许多镁合金则与水快速反应，所以镁合金的金相制样过程中应尽量避免用水作介质。细镁粒可导致火灾，因此必须湿磨。一般低活性合金可以用蒸馏水细磨和抛光，而高活性合金应使用煤油。可以用 240 号、320 号、400 号、600 号的 SiC 砂纸逐道进行细磨，然后用 6 μm、3 μm、1 μm的金刚石研磨膏进行抛光，在制样过程中用 1:3 的甘油酒精溶液进行润滑。镁合金在切割和研磨过程中极易产生机械孪晶，因此制样过程中用力要恰到，抛光盘转速不要超过 600 r/min；另外，镁合金中的析出相硬度较高，在磨样过程中容易剥落。

3.4 镁合金金相检验标准

目前，镁合金金相检验的国家标准只有两个，即 GB/T4296—1984 和 GB/T4297—1984。GB/T4296—1984 镁合金加工制品显微组织检验方法规定了镁合金加工制品的显微组织及晶粒度的测定。其中横向试样可用于检查中心至表面的组织变化、晶粒度、化合物或夹渣的分布及表面缺陷、保护层、腐蚀的深度；纵向试样可用于检查变形程度、化合物或夹渣破碎延伸情况、带（层）状组织等缺陷。

GB/T4297—1984 镁合金加工制品低倍组织检验方法规定了镁合金加工制品（包括型材、棒材、板材、带材、锻件和模锻件等）的低倍组织、断口及晶粒度的检验方法。镁合金晶粒度的检验，可以参照《GB/T3246.2—2000 变形铝及铝合金低倍组织检验方法》中规定的晶粒度评级图进行对比评定。

4 钛及其合金的金相检验

钛合金按成材方式，可分为变形钛合金和铸造钛合金；按使用特点可分为结构钛合金（工作温度在 400℃以下），热强钛合金（工作温度在 400℃以上），耐蚀钛合金；按合金在平衡和亚稳状态不同的相组成，可分为 α 型（包括近 α 型）、β 型（包括近 β 型）和 α＋β 型三大类，分别用字母 TA、TB、TC 与编号数字相结合表示。

钛与铁一样具有同素异构转变，其 α→β 同素异构转变点为 882℃。转变点以下的稳定相为 α 相或 α-Ti，属密排六方结构；转变点以上的稳定相为 β 相或 β-Ti，属体心立方结构。纯钛在室温下是得不到 β 相的，但若添加适量的合金元素后，可以在室温下得到 β 相，β 相较 α 相要致密。

α、β 相的组织形态，在光镜下均为等轴状的多边形晶粒，不像钢铁中高温相奥氏体具有孪晶特征可与低温相铁素体区分开来。但是钛的 α、β 相可在偏振光下加以区别：α 相在偏光下呈各向异性，而 β 相呈各向同性。

4.1 金相试样的制备

（1）取样及镶样

切取试样时，应尽量避免过重的变形及过热，故镶样时一般采用冷镶。热镶法除了介稳定的 β 相会分解外，还可能产生氢污染，因为在热状态下镶样材料中的氢可能向试样扩散，尤其是 α 相量高的试样，由于氢在 α 相中的溶解度极小，当温度升高时溶解度上升，冷却时溶解度下降会析出细小弥散的钛的氢化物。

现推荐两种环氧树脂冷镶工艺及配方如下。



1) 618 环氧树脂 + 650 聚酰胺 = 1 + 1，混合搅拌均匀后倒入模内，自然固化 24 h。混合时无温升，固化后有一定韧性。

2) 828 环氧树脂 + 三乙醇四胺 = 10 + 1，混合搅拌均匀后倒入模内，自然固化 3 h。固化过程中略有温升，磨样时固化的混合剂会受热软化，故必须有足够的冷却。

(2) 磨样

粗磨通常采用 180#，220# SiC 或 Al_2O_3 砂纸。为防止试样发热，应用湿磨。细磨通常采用 400#，600# SiC 或 Al_2O_3 砂纸。必要时也采用湿磨。

精磨可采用如下两种方法。

1) 采用含有粒度为 M28 的 Al_2O_3 或 SiC 蜡盘。

2) 采用 600 目 SiC 粉 50 g，加 60 mL 水、5 mL 的 200 g/L 铬酸，制成混合泥浆，在低速抛光盘上精磨、抛完后用水洗干净。

(3) 抛光

由于机械抛光时易产生金属流动，非但延长了抛光时间，而且残余的金属流动又使侵蚀后的组织显示不清晰。因此，钛合金通常不单单采用机械抛光，而是用机械与化学相结合的抛光方法。所使用的抛光液配比有如下几种：

1) 氧化铝或 SiC 粉 + 皂液 + 50 g/L 铬酸；

2) 氧化铝或 SiC 粉 + 皂液 + 50 g/L 草酸；

3) 氧化铝或 SiC 粉 + 皂液 + 氢氟酸水溶液 (1 + 99)；

4) 氧化铝或 SiC 粉 + 皂液十氢氟酸-硝酸水溶液 (0.5 + 0.5 + 99)。

根据抛光时试样表面的侵蚀情况，可改变酸的浓度，使抛光作用略快于侵蚀作用，保证试样表面不受腐蚀。

电解抛光是速度快而质量高的抛光方法。通常采用过氯酸和醋酸酐。电解抛光液的配比及电解参数见表 7.11-3。为了避免高氯酸爆炸，选用 5 号电解液是最为合适的，该电解液的特点是：①发热效应很小；②试样不发生优先侵蚀；③腐蚀力强，应放在玻璃容器内；④制备后可放一星期，其质量稳定不变。

(4) 侵蚀

钛合金通常采用化学侵蚀，侵蚀剂可根据合金成分、状态及要求来选择。在钛合金侵蚀用的试剂中，几乎都含有一定浓度的氢氟酸和硝酸，HF 起腐蚀作用，HNO_3 使腐蚀表面洁净光亮。溶剂有水、乙醇、甘油、乳酸等。氢氟酸水溶液型的试剂侵蚀速度快，难以控制侵蚀程度；乙醇、甘油、乳酸等溶剂起缓蚀作用。常用的侵蚀剂见表 7.11-4。

Kroll 侵蚀剂中含 2% 氢氟酸（浓），可清晰显露合金组织，但有产生斑点的倾向。加入百分之几的浓硝酸或过氧化氢，可减少斑点，晶界更为清晰。

块状 α 相一般在用氢氟酸水溶液侵蚀后略呈暗色，变暗的程度取决于晶粒的位向，被保留的 β 相呈亮白色，转变的 β 相呈黑色。当有氧或氮存在于合金内，α 相和 β 相均为亮白色。如两相为等轴状时，α 相与 β 相难以区分，此时可利用 α、β 相各自的光学特性在偏光下加以区别，α 相为各向异性，而 β 相为各向同性。

当采用一份 HF、一份 HNO_3 和两份甘油组成的溶液时，侵蚀后 α 相常常显得较暗，如要求 α 相着色，可不用硝酸。

表 7.11-3　电解抛光液组成及电解工艺

序号	电解抛光液的组分	温度/℃	电流密度/$A \cdot dm^{-1}$	电压/V	时间/s	电极	备注
1	醋酐 795 mL 高氯酸 185 mL 水 48 mL	室温	20 ~ 30	40 ~ 60	每次 45 ~ 60	奥氏体不锈钢	周期抛光
2	冰乙酸 1 000 mL 高氯酸 60 mL	室温	30 ~ 40	—	120	Ti	爆炸危险比 1 号小
3	甲醇 390 mL 乙二醇 350 mL 高氯酸 36 mL 水 24 mL	室温	—	30 ~ 50	10	奥氏体不锈钢	
4	氢氟酸 6 mL 水 6 mL 乙二醇 24 mL	室温 ~ 40	8 ~ 11	—	几分钟	奥氏体不锈钢	
5	乙醇 90 mL 正丁醇 10 mL 无水 $AlCl_3$ 6 g 无水 $ZnCl_2$ 28 g	室温	20 ~ 80	30 ~ 60	60 ~ 360	奥氏体不锈钢	$AlCl_3$ 先缓慢加入乙醇中，加入时有放热反应
6	CrO_3 2 ~ 45 g HF 3 ~ 12 mL H_2O 43 ~ 95 mL	室温	21 ~ 53	3 ~ 7	几分钟	奥氏体不锈钢	

4.2　金相测试时涉及的有关标准

1) GB/T5168—1985《两相钛合金高低倍组织检验方法》　该标准适用于两相钛合金高低倍组织的检验，不适用于成品零件。

该标准列有宏观组织标准图片 18 张，其中按晶粒大小由细至粗分成 10 个等级；对于锻件另有合格与不合格的图片各两张，对于宏观组织缺陷有三张不合格的典型图，即二次缩孔、疏松及 α 偏析三种缺陷；还有两张图为被加工流线掩盖了晶粒大小的宏观组织例子。

高倍组织验收标准图片共 11 张，其中 4 张为细小、中等初生等轴及拉长初生 α 分布在转变 β 基体上的合格图片；对于无初生 α 勾划的变形及非变形 β 晶粒的合格图片各有 1 张；其余 5 张为不合格的高倍组织图，它包括初生 α 勾划的非变形 β 晶粒、大块状初生 α 及 α 板条、β 斑、小孔洞和大孔洞周围的 α 偏析。

2) GB/T8755—1988《钛及钛合金术语金相图谱》　该标准根据 GB6611—86《钛及钛合金术语》中的有关词条制



定，适用于钛及钛合金金相组织的分析鉴别。本标准共编入金相照片37张，对应GB6611—86中27条术语。

3）HB5264—1983《TC11钛合金盘及其饼坯金相组织标准》 该标准适用于TC11钛合金压气机盘模锻件及其饼（环）坯，其他TC11钛合金、大型锻件也可参照使用。

4）HB5223—1982《航空发动机盘用TC4钛合金饼坯》 该标准适用于航空发动机转动盘用。牌号为TC4的钛合金饼（环）坯。

合金的宏观组织分类评级图（1～10级）。

合金的显微组织分类评级图（1～18级）。

技术要求如下。

宏观组织对质量≤6 kg的应符合1～4级，锻造死区允许达5级；对质量＞60～120 kg的应符合1～5级，锻造死区允许达6级。

显微组织对质量≤6 kg的应符合1～5级，锻造死区允许达9级；对质量＞60～120 kg的应符合1～10级。

表7.11-4 钛及钛合金常用的侵蚀剂

序号	侵蚀剂/mL		备注
	名称	用量	
1	氢氟酸 硝酸 水	1～3 2～6 97～91	Kroll侵蚀剂，可用于纯Ti，α、α+β、β合金，效果很好。擦拭法：10 s浸入法：10～20 s。
2	氢氟酸 硝酸 甘油	20 20 60	用于一般组织观察用。采用擦拭法侵蚀α合金时，时间约5～6 s
3	氢氟酸 硝酸 甘油	20 20 40	用于一般组织观察用
4	氢氟酸 甘油	50 50	腐蚀多相合金时，α呈暗色，β相或碳化物呈白亮
5	氢氟酸 硝酸 乳酸	5 10 30	常用擦拭法
6	氢氟酸 硝酸 乳酸	1 30 30	检查Ti-H化合物
7	氢氟酸 硝酸 乳酸	10 10 30	化学抛光和侵蚀用，化学抛光可除去流动金属和细小条痕。特别适用于侵蚀含有大量α相的合金，也可用来擦拭抛光试样表面
8	氢氟酸 水 乳酸	0.5 20 50	用于两相合金的侵蚀，可用擦拭法和浸入法。分几次进行，每次约30 s，α相着色
9	新吉尔灭 甘油 氢氟酸 甲醇	20 40 5 35	Ti-679合金侵蚀用
10	氢氟酸 双氧水 水	1～2 4～5 95～93	非着色侵蚀用，其效果可与Kroll侵蚀剂相比
11	氢氟酸 水	0.5 99.5	α相染色侵蚀用，侵蚀时间约3～5 s
12	氢氧化钾（400 g/L） 双氧水 水	10 5 20	加热到70～80℃，浸入30～60 s，α相和转变β呈暗色，β相光亮
13	硝酸 盐酸 乳酸	10 10 30	侵蚀速度极慢
14	硝酸 盐酸 甘油	10 10 30	侵蚀速度极慢
15	氢氟酸 硝酸 水	12 15 93	显示宏观组织，用擦拭法，时间30～60 s

编写：杨 力（上海材料研究所）
王 荣（上海材料研究所）



第 12 章　粉末冶金的金相检验

1　铁基、铜基制品的金相检验

1.1　粉末冶金制品显微组织

1）铁-石墨制品显微组织　铁-石墨制品混料中因石墨碳含量的不同，烧结后将得到不同的组织。铁粉和石墨相混为机械混合物，其烧结过程是固相烧结。石墨碳在烧结过程中向基体扩散，碳固溶于基体成为化合碳。例如铁基粉末冶金材料的 F0001J、F0101J 牌号，化合碳相当于亚共析锻钢的含碳量。这种类型制品的组织和锻钢的亚共析钢组织基本相同，为铁素体和珠光体。但是粉末冶金组织有比较明显的特征是铁素体晶界不明显，白色铁素体基体上有小点状夹杂物和孔隙；珠光体的片层状排列不是很紧密，比较松散。因此，在铁基粉末冶金金相检验中不评定晶粒度。在 F0121J 和 F0123J 这类高碳牌号中，烧结后的显微组织基本上是珠光体或珠光体和渗碳体。合金制品中石墨碳混合的均匀程度也就决定了烧结后珠光体分布的均匀程度。珠光体组织的粗细与烧结后冷速有关，冷速快则形成细片状珠光体，冷速慢则形成粗片状珠光体或出现渗碳体。

2）铁-石墨-铜制品的显微组织　有时为了提高制品的密度，在铁粉中伴入一定含量的铜粉，在高温烧结时铜熔化可起填补部分孔隙的作用。另一方面，铜在高温烧结时固溶在基体之中，烧结后因冷却快而未能沉淀析出。这种铁-石墨-铜制品的显微组织为较细的珠光体和少量铁素体，从而使制品的强度大大提高。

铁-石墨-铜制品试样中除细珠光体和少量铁素体外，有时还可观察到呈橘红色的游离铜相。这种铜相的析出与制品烧结后冷却缓慢、加入铜粉较粗且量较多和合金化不完善有关。如果铜相在基体析出呈均匀分布，则具有这种组织的制品也属正常。

3）铁-石墨加合金制品的显微组织　在铁-石墨为基的制品中，加入少量的 Cu、Mn、Mo 等合金成分成为烧结铜钼钢、锰钼钢等。这类制品的显微组织为片状珠光体、部分铁素体和少量渗碳体。片状珠光体的数量与制品，可用于要求高强度、高耐磨性的结构件。根据性能要求还可以进行热处理以提高硬度和强度。

在基体显微组织中会出现珠光体和铁素体分布不均匀，有白色合金块，硬度超过 1000HV。在铁素体晶界上有粗细不等的渗碳体，这种组织在铁基粉末冶金制品中是常见的，这是由于混粉不均或烧结时添加的碳和合金粉末未完全扩散所致。局部区域出现这种组织也视为正常。

4）不锈钢粉末冶金制品的显微组织　不锈钢粉末冶金制品中的不锈钢粉末与还原铁粉不同，是通过冶炼、喷雾方法制得的预合金粉。粉末经过压制、烧结而制成零件。烧结后的制品需作固溶处理。目前不锈钢粉末冶金制品主要有多孔性过滤器，及其他用于特殊用途的制品。过滤器制品中孔隙多而大，这种多孔材料是适应过滤的需要，而锻钢是无法加工达到这种要求的。制品经固溶处理后的组织为奥氏体和极少量碳化物。

5）热模锻铁基粉末冶金制品的显微组织　铁-石墨烧结制品的密度为 6.0～6.5 g/cm²，由于多孔，难以进行热处理。这些制品的抗拉强度低，延性、冲击韧性和疲劳强度均较差。热模锻工艺解决了制品密度低的缺点，使密度可达到理论值的 95%～100%。热模锻制品采用由重熔水雾化而制得得预合金粉，经压制、烧结后于 950℃炉中加热保温20 min，锻造空冷后得到高强度的制品，其显微组织比较均匀细密，珠光体和铁素体的形态与冶炼锻造同类成分的钢相近，为以后的热处理准备了较好的条件。例如加热淬火处理后能获得较细的马氏体组织，经回火后便可使用。经上述处理后的组织为回火马氏体，其形态与锻钢的回火马氏体相似。

6）铁基粉末冶金制品热处理的显微组织　粉末冶金烧结过程本身就是一次热处理过程，相当于正火与退火处理。对于一些性能要求不高的零件，烧结后即可直接使用。有些零件为满足使用性能要求，需采取再次热处理。主要热处理工艺有三种：①烧结后经淬火和低温回火，如高速钢粉末冶金制品处理后的组织为回火马氏体和均匀分布的颗粒状碳化物。②烧结后经淬火和高温回火（调质处理），如 Fe-Mo-C 粉末冶金制品处理后的组织为回火索氏体。③烧结后经渗碳或氰化处理和淬火并低温回火，如 F0001J 及 F0101J 等含碳量低的粉末冶金制品经上述处理后均能得到一定厚度的渗层淬硬层组织，其表层、过渡层及心部组织与锻钢组织相似，表层为回火针状马氏体和残余奥氏体，过渡层为回火马氏体，心部为低碳马氏体，其马氏体组织略粗大。

1.2　铁基粉末冶金试样的制备和检验

（1）试样制备

铁基粉末冶金制品是压制成形的，无明显的纵横向之分。零件在压制或高温烧结过程中。表面常会出现增碳、脱碳或大量孔隙等缺陷，因此制品的表面情况不能代表整个零件的全部情况，而应以零件的断面或剖面作为金相试样的磨面。若零件不能破坏，则要选取有代表性的表面且要磨掉 0.5 mm 深度后，方可作为金相观察面；若对取样有明确规定，则按规定取样。

试样的截取方法与钢材基本相同。铁基粉末冶金零件烧结制品的硬度较低，故日常取样可用手工锯或车床切割为宜。如零件经淬火热处理后硬度较高，则用切割机或线切割方法进行取样。试样截取的大小与钢制试样相同。

铁基粉末冶金制品零件的成品一般均经浸油处理，因此在成品上截取的试样一定要经去油处理。去油方法有两种：一种是在蛇形脂肪抽出器中进行去油，它是采用乙醚加热蒸发清洗试样孔隙中的油脂，时间较长，清洗效果好；另一种是将试样浸入乙醚或四氯化碳中清洗，经常搅动试样，如孔隙少约十几分钟就可清洗完毕，如孔隙多一次清洗不净则可多次清洗。

试样去油后经砂轮初步磨平，磨制方法与钢材试样基本相同。铁基粉末冶金试样硬度较低，最后一道磨痕越细，则抛光时间相对减少，提高抛光效果。

试样所用的抛光设备、抛光液以及抛光方法与钢铁试样基本相同。但铁基粉末冶金制品试样中存在孔隙、石墨和夹杂物，用力过重会使孔隙扩大、石墨和夹杂物剥落，不能真

实反映其本来面目，在抛光时要注意使试样转动，防止孔隙、石墨和夹杂物产生拖曳现象。在整个抛光过程中，试样可以在显微镜下观察1~2次，检查试样的抛光质量，如发现有轻微的拖曳，可将试样在原位置转动180°，及时矫正拖曳现象。若拖曳严重，不易矫正，应重新磨制、抛光。抛光结束，试样的抛光面应在流水中用脱脂棉清洗干净，滴上酒精，然后吹干。有时试样面上容易出现水渍，可用脱脂棉沾上酒精边吹边擦。或将试样浸入无水酒精溶液中数分钟，取出后立即吹干，试样吹干的时间要略长一些，因为内部孔隙中还残留较多的水和酒精。吹干后的试样应用冷风吹几分钟或在空气中冷却，以免从试样中蒸发出来的蒸气遮住镜头。影响组织观察。

(2) 抛光态检查项目

1) 孔隙　铁基粉末冶金试样抛光后在显微镜下观察到黑色点状或不规则的空洞，它的边缘较光滑。这就是孔隙。见图7.12-1。孔隙含量多少与密度虽没有一一对应关系，但基本上成正比。根据零件使用性能的不同。控制压制和烧结密度以达到一定的孔隙含量，如含油轴承需要多孔以便储油、增加润滑、减少磨损；粉末高速钢则需要硬度和强度。因此要减少孔隙，提高密度。

孔隙在放大100倍下观察鉴定。对抛光试样自边缘至中心整个截面都须检查。烧结后的试样边缘部分，因制品收缩较大故致密性差从而孔隙也较多，中心部分则要求孔隙尽可能少而细小。在评定孔隙时，应把石墨、夹杂物除开，而一些细小点状石墨和夹杂物与孔隙无法分辨，可视为孔隙评定。

2) 石墨　铁基粉末冶金制品在配料时，铁粉中拌和着一定含量的石墨，以机械混合物的形式存在于制品中，它在烧结过程中向奥氏体扩散固溶，从而得到珠光体和渗碳体等类似钢的组织，增加了基体的强度和硬度。如混料不均匀或石墨含量过多并粒度大，则在高温烧结时除一部分固溶于基体，尚留有部分则呈游离状分布。

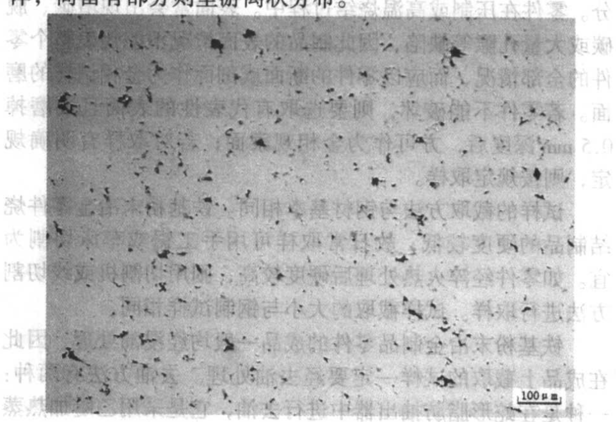


图7.12-1　孔隙分布情况（未侵蚀）

在显微镜明场下观察，石墨一般呈灰色点状、条状及不规则形状，石墨与基体结合边缘不光滑，其灰色也不像灰色夹杂物那样光润均匀，而是带有不均匀的灰黑色。在偏光下观察，石墨发亮呈各向异性。

在粉末冶金零件中细小的石墨或少量点状石墨可视为孔隙，对制品的性能无明显影响。粗大的、数量较多的石墨会使基体的化合碳减少，相应地珠光体数量减少，导致制品的强度下降，直接影响产品质量。

3) 非金属夹杂物　铁基粉末冶金试样在抛光态下观察，最明显的特点是非金属夹杂物的数量和形状远远多于和大于锻钢试样，其形态与铸钢中夹杂物相似，未发生明显变形。夹杂物的种类主要是氧化物、硫化物和硅酸盐复合物，其中以氧化物居多。

对铁基粉末冶金制品，尚未制订有关夹杂物的评级标准。但检验夹杂物的性质、分布形态及数量对衡量制品的内在质量具有一定意义，是必不可少的检验项目。

① 氧化物夹杂主要为FeO、(Fe, Mn) O、SiO_2、Al_2O_3等。抛光后在明场下观察，氧化物夹杂呈灰色块状或不规则形状分布，夹杂表面光滑。在暗场下完全不透明。沿夹杂周围有一薄的亮圈呈各向同性。除块状夹杂外，还有呈圆形的SiO_2夹杂，它在明场下呈灰色球形，在偏光下有黑十字特征。

② 硫化物夹杂。铁粉中还含有微量硫，在制品零件中大多以硫化铁夹杂物的形式出现。在抛光过程中不易剥落和拖曳。抛光后在明场下观察，硫化物夹杂呈浅灰色圆形或不规则形状；在暗场下完全不透明。硫化物是一种塑性夹杂物，有时为了提高零件整形后有好的粗糙度和切削加工性能，在拌料时加入一定量的硫，因而在试样中可以看到大量的硫化物。

③ 硅酸盐复合夹杂物。制品零件中除了氧化物和硫化物夹杂外，硅酸盐复合夹杂物数量较多。硅酸盐夹杂物往往和氧化物、硫化物复合在一起形成复合夹杂物。在明场下观察呈不规则的灰色块状，表面光滑，整块夹杂颜色不均匀，有时中心有亮点。在明场下观察，有时容易和氧化物混淆，但在偏光或暗场下观察，硅酸盐夹杂呈透明状。

(3) 组织显示及检验

铁基粉末冶金试样所用侵蚀剂与钢铁试样基本相同，一般最常用的是硝酸酒精（2+98）~（3+97）溶液，或在此试剂中再略加约0.5 g苦味酸则更好。苦味酸能清晰显示晶界。粉末冶金不锈钢，可采用混合溶液（100 mL酒精加5 mL浓盐酸及1 g苦味酸）侵蚀。试样侵蚀由浅到深，防止侵蚀过度。侵蚀完毕的试样用水和酒精清洗的时间要略长，尽量把进入孔隙的侵蚀剂冲洗干净。吹干时用电吹风朝一个方向快速吹干，适当延长吹干时间，以防残余酸液或酒精从孔隙中溢出沾污组织而影响观察。

铁基粉末冶金制品零件经烧结后的显微组织有铁素体、珠光体和渗碳体。珠光体的数量和渗碳体的形态及数量对制品的性能有直接影响，因此对珠光体及渗碳体数量评定是制品的重要检验项目。

珠光体的形态有粗片状、细片状和球状。在JB/T 2798—1999《铁基粉末冶金烧结制品金相标准》中，珠光体形态分为A组（细）、B组（粗），数量按体积百分比分为9级，分别为10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%。在250~300倍下观察，选取有代表性的视场，根据视场中珠光体的粗细程度和数量分别参照A组（细）、B组（粗）进行评定。

渗碳体形态有条块状、半网状或封闭网状，见图7.12-2。封闭网状使制品的脆性增大，影响使用寿命。在250~300倍下观察，渗碳体有明显边界，呈亮白色，当铁素体与渗碳体不易分辨时，可用饱和大苏打水溶液加少许硫酸氢钾（1 g）在常温下侵蚀数秒，铁素体则变为橙黄色。渗碳体不受侵蚀，呈亮白色。

在实际生产中通常允许少量呈块、粒状渗碳体存在，而不允许大量大块、聚集成堆或封闭网状形态存在，体积分数控制在7%以下，因此对渗碳体形态及数量的评定是制品的一个重要检验项目。在JB/T 2798—1999标准中，渗碳体数量（体积分数）分为6个级图，分别为1%、3%、5%、7%、10%、13%，在250~300倍下选取有代表性的视场对照评定，如渗碳体数量超过7%或形态与标准图片有很大差异，应在试验报告中加以注明。



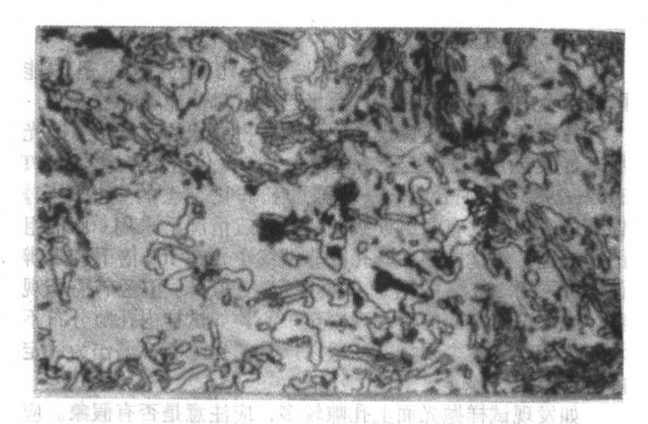


图 7.12-2　铁基粉末冶金试样中渗碳体的形态　250×

2　钢结硬质合金

2.1　钢结合金的分类

钢结合金是以钢基作为碳化钨、碳化钛等高硬度、高熔点碳化物的粘结剂，并按一定的比例混合，采用粉末冶金法烧结出来的新型工具材料。由于高硬度、高熔点碳化物微粒的存在，且碳化物间通过钢来粘结，它具有与钢相类似的奥氏体转变图，与钢材一样可进行各种热加工。

钢结合金随硬质相碳化物选择的不同，有不同的种类，如 WC 型、TiC 型（此类型国外应用较多，具有相对密度、晶粒长大倾向小、且球型晶粒能降低复合材料摩擦系数等优点）及复杂碳化物型（TiC-WC 复合固溶体，或添加少量其他元素如 V、Zr、Nb 等的碳化物）。

钢结合金根据钢基粘结剂的不同，也可分为很多种。按钢种分有高碳钢、中合金工具钢、高铬工具钢、高速钢、不锈钢、高锰钢等；按钢基性能分有抗腐蚀、抗回火、抗氧化、耐高温、抗冲击、有磁性、非磁性等；按钢基组织分有铁素体、马氏体、奥氏体等。除此之外，还可分为加工硬化型、时效硬化型、沉淀硬化型等。国外甚至还有可时效硬化的镍基合金、铜镍合金等型硬质合金。

2.2　钢结合金的显微组织

1）烧结　烧结后的组织随钢基合金成分和冷速不同而异。烧结状态的组织为 WC（或 TiC）和含合金元素的二次复式碳化物及细片状珠光体。由于钢基体的合金成分较复杂。加之冷速又大，故珠光体极细，500 倍下无法分辨其层片的结构。

2）锻造　锻造后组织为 WC（或 TiC）、二次复式碳化物及细珠光体。锻造后，一方面成形，另一方面改善基体的致密度，加之冷却又快，为此，基体珠光体的层片结构在 500 倍更无法分辨。

3）退火　退火后组织为 WC（或 TiC）和球状珠光体及少量球状复式二次碳化物。虽经退火，基体珠光体已开始球化，在 1 000 倍下隐约可辨。

4）淬火　淬火后组织为 WC（或 FiC）和针状马氏体及二次复式碳化物。随淬火温度的升高，二次复式碳化物较淬火前减少，残余奥氏体稍有增加。

5）回火　采用不同的回火温度，钢基组织中的马氏体将发生变化，从而得到不同的硬度。

以钢基中合金工具钢为例：

① 在 200℃以下回火，硬度（70HRC）保持不变；

② 200～250℃回火 2 h，硬度 67HRC；

③ 320～360℃回火 2 h，硬度 64.5～65.5HRC；

④ 450～460℃回火 2 h，硬度 61～62HRC。

经 1 050℃9 min 淬油后，再经 350℃回火 2 h，试样的组织为 WC（或 TiC）和回火（针状）马氏体及二次复式碳化物。经 450～460℃回火的组织为 WC（或 TiC）和回火索氏体及二次复式碳化物。

2.3　钢结硬质合金的金相检验

1）试样制备　由于钢结合金的高硬度、高耐磨性，加上它的导热性能差等特点，故其金相试样的制备特别困难。采用以下的制样方法能较快地制备好试样。

① 在 80＃碳化硅砂轮上磨平表面。

② 用不同规格的金刚砂纸或碳化硅砂纸磨 1～3 道。

③ 在帆布盘上用 W5 碳化硼粉研磨至完全消除砂纸的磨痕，或用 W5、W7 人造金刚石研磨膏在丝绒布抛光盘上抛至磨痕消失。

④ 最后用 W2.5 金刚石研磨膏抛至光亮。

钢结合金与硬质合金一样．也会出现一些孔隙等缺陷，因此抛光时要转动试样，防止孔隙拖曳。

2）组织显示　钢基组织用硝酸酒精溶液（2＋98）～（4＋96）显示；碳化钨或碳化钛晶粒显示用 100 g/L 氢氧化钾和 100 g/L 铁氰化钾水溶液。通常钢结合金的钢基组织较一般正常钢的组织细密，在 800 倍下较难观察到基体组织的微细结构。

3　硬质合金

3.1　显微组织

1）钨钴类　WC-Co 类合金主要以 WC 粉和 Co 粉烧结而成。其显微组织通常由两相组成，为 WC 相和 Co 相。WC 相是固溶体。用碱性试剂侵蚀后 WC 相的轮廓十分明显。Co 相是 WC 相溶于 Co 内的固溶体，抛光态未侵蚀时，呈白亮色，镶嵌于 WC 相之间，经酸性试剂侵蚀后呈黑色，在合金中起粘结 WC 相的作用。因此也叫粘结相，见图 7.12-3。随着 Co 含量的增加，Co 相亦相应增多。

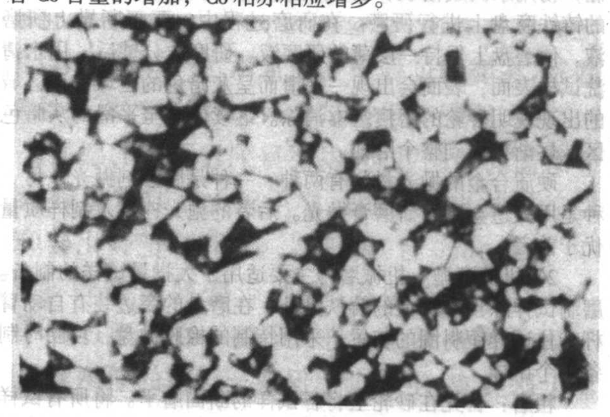


图 7.12-3　硬质合金 YG11C 的显微组织　1 500×

侵蚀剂：200 g/L 氢氧化钾和 200 g/L 铁氰化钾（b 试剂）

若在此类合金中加入少量 TaC（NbC）及微量 VC 以细化晶粒和提高硬度。在组织中能观察到少量浅黄色的 TaC-WC 相、微红色的 NbC-WC 相和赤红色的 VC 相。

2）钨钴钛类　WC-TiC-Co 类合金主要成分除 WC 粉和 Co 粉外，又添加了 TiC 粉。此类合金的显微组织由三种相组成：即 WC 相；WC 溶于 TiC 内的固溶体 Ti 相；以及 WC、TiC 溶于 Co 内的固溶体 Co 相。WC 相和 Co 相与钨钴类合金中的两相形态、色彩和性质相同。Ti 相经铁氰化钾、氢氧化钾水溶液侵蚀后呈黑色多边形或圆形，与 Co 相不易分辨，一般采用氧化法侵蚀，效果比化学侵蚀为优。Ti 相呈褐色圆



形，易与WC相和Co相区分，见图7.12-4。

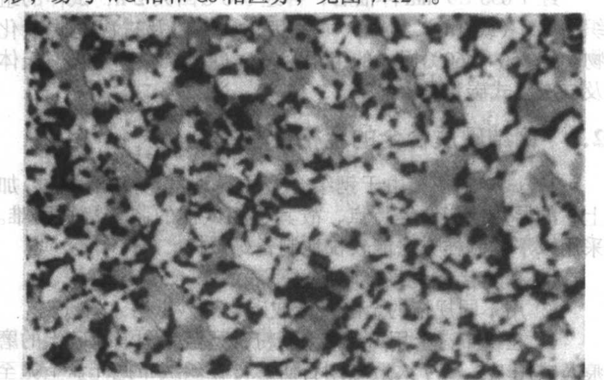


图7.12-4　硬质合金YT15的显微组织　1 500×
侵蚀剂：200 g/L氢氧化钾和200 g/L铁氰化钾（b试剂）

若各相组织均匀，则合金的性能亦好。若各相中晶粒大小分布不均匀，对性能有很大影响。

3.2　金相检验

（1）试样制备

硬质合金试样的制备与一般钢材试样不同。因合金表面与中心的孔隙和组织均存在较大的差异，试样的截取只能采用线切割。或用锤子击碎取其断面。主要有手工磨抛和机械磨抛两种方法。

1）手工磨抛　手工磨抛法适于单个或少量试样。将选定的试样磨面，在粒度为60～100目的碳化硅砂轮上磨制，在磨制过程中要经常用水冷却试样，以免过热产生裂纹。磨制时手持试样用力要均匀，不要经常调换试样磨面的磨制方向，以便得到较平整的磨面。

经砂轮初步磨平的试样用碳化硼或碳化硅（粒度为1 200目或1 600目）粉研磨。使用时，把碳化硅（或碳化硼）粉用水调成糊状，将此研磨剂撒在转速约为450 r/min的铸铁磨盘上进行研磨。在研磨过程中，要不断撒上研磨液，使磨盘上保持一层薄的研磨液。研磨数分钟后，用水清洗试样表面，表面会出现一平滑而呈灰暗色的区域，该区域的出现说明砂轮的磨痕基本消除。继续研磨至平滑的灰暗色区域逐渐扩大到整个磨面。

硬质合金的抛光材料有两种。一种是腐蚀剂抛光，另一种是用人造金刚石研磨膏抛光。后者的抛光速度及制样质量优于前者。

2）机械磨抛　机械磨抛主要适用于大批量试样的制备。磨制试样除预磨机上的铸铁盘外，在磨盘的旁边装有自动臂杆卡住试样镶料圈的装置，采用特制的橡胶抛盘，可同时制备多个试样。

粗磨：首先在砂轮上将各试样的断面磨平。将所有试样（数只至10只以上）放入圈内，放在涂有凡士林的玻璃板上，各试样之间保持一定距离，而且试样位置要对称。然后将熔化的硫磺倒入圈内，冷却后即可粗磨，磨料采用100～150目或250～300目的碳化硅，当整个镶料圈内试样都磨平（即在一个平面上），试样呈深灰色即为粗磨结束。

精磨：与粗磨的方法相同。只是磨料更细，采用1 200～1 600目的碳化硅粉。经10～15 min的精磨。整个镶料圈磨面更光滑呈均匀的灰色。即可结束精磨。

抛光：抛光盘是用850 g/L，三氧化铝（150目）和150 g/L橡胶混合物特制而成的橡胶盘。在抛光机上也同样装有粗磨时的自动臂杆装置。抛光时，采用饱和的高锰酸钾水溶液不断滴入盘中进行腐蚀抛光，抛至试样表面光亮无划痕。如试样表面还残留灰色，应继续抛至光亮为止。

（2）抛光态检验项目

1）孔隙　边界清晰的黑色圆形小孔称为孔隙。孔隙能降低合金的强度和耐磨性，数量越多，对性能影响越大。

孔隙度是指显微镜视场内孔隙所占面积的百分数。抛光后未经侵蚀的试样在显微镜下放大100倍进行检测。GB/T 3489—1982《硬质合金——孔隙度和非化合碳的金相测定》标准中，孔隙度有两组评级图片。一般情况下采用100倍组图片评定；对优质制品其孔隙非常细小，在100倍下较难辨认，可采用200倍的图片参照评定。评定时可逐个视场观察，或从试样截面的边缘观察至中心。如试样内孔隙分布不均匀，应观察多个视场，一般以严重的孔隙度视场作为评定的主要依据。

如发现试样抛光面上孔隙较多，应注意是否有假象。应去除抛光面上脏物和未磨抛好的黑点，这样才能保证检测的准确性。

GB/T 3489—1982标准对孔隙的大小、数量进行分类定量。孔隙大小共分三大类。第一类，≤10 μm的孔隙，根据孔隙量的多少分为4级，每级都用含量的体积分数表示，A_{02}（0.02%）、A_{04}（0.06%）、A_{06}（0.2%）、A_{08}（0.6%）。这一类4级图片有两套，一套是100倍，另一套是200倍，后者适于孔隙因细小不易分辨清楚时用。第二类，10～25 μm的孔隙，根据孔隙量的多少也分为4级，即B_{02}（0.02%），B_{04}（0.06%）、B_{06}（0.2%）、B_{08}（0.6%），这4级照片为100倍。第三类：>25 μm孔隙，在100倍下根据大小分为三类，即25～75 μm、75～125 μm、>125 μm，然后用计数法报出单位面积或每个视场中的孔隙数目。采用以上标准中孔隙度图片评定，对试样中孔隙的大小及数量有较全面的定量测定。

2）石墨（非化合碳）　硬质合金中的石墨又称非化合碳，多数是由于含碳量高而过剩的，其形态呈巢状、点状。一般均细小。巢状石墨的形态见图7.12-5。未经侵蚀的试样在放大100倍下观察，根据GB/T 3489—1982标准中3.4条、3.5条、3.6条，选取石墨含量最多的视场与石墨（非化合碳）标准图片比较评定。标准图片共分4级，每级都用含量体积分数表示，即C_{02}、C_{04}、C_{06}、C_{08}。如试样中未发现非化合碳，则记为A_{00}、B_{00}或C_{00}。

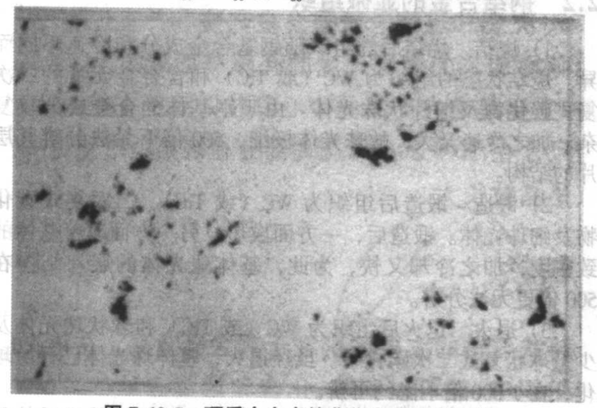


图7.12-5　硬质合金中的非化合碳呈巢状分布（未侵蚀）　100×

（3）组织显示及检验

显示硬质合金的显微组织有两种方法。一种是化学试剂侵蚀法：另一种是空气炉中加热氧化着色法。这两种方法均能清晰地显示合金中的各种组成相。

1）化学侵蚀法

常用侵蚀剂如下。

① a试剂：新配50 g/L氢氧化钾和50 g/L铁氰化钾水溶液等体积混合液。

② b 试剂：新配 200 g/L 氢氧化钾和 200 g/L 铁氰化钾水溶液等体积混合液。

③ c 试剂：饱和的三氯化铁盐酸溶液。

侵蚀前试样抛光面必须清洗干净。侵蚀应在通风良好处进行，因为酸性溶液对 Co 相比较敏感，甚至酸雾也能腐蚀 Co 相，影响 Co 相的正确显示。

显示 η 相的方法：检查试样中是否存在 η 相，这是硬质合金检验中的重要项目。抛光后的试样经检测孔隙和石墨后即可进行侵蚀。上述 a 试剂可用以显示 η 相，将试样浸入试剂中约 3～5 s后，经流水和酒精冲洗并吹干即可观察。η 相呈橙黄至橙红色。如侵蚀时间增加，则 η 相的颜色逐渐变深或变黑。有时在 100 倍下仅观察到黑色小点，而放大至 1 500 倍下才观察到颗粒状聚集在一起，称为显微 η 相。

显示碳化钨的方法：将试样浸入 b 试剂中侵蚀 2 min，取出经流水和酒精冲洗并吹干即可观察。试样在 1 500 倍下观察，WC 相晶粒呈灰白色，边界清晰；未受侵蚀的 Co 相呈亮白色，如果边界显示不清晰，可适当延长侵蚀时间，直至清晰为止。

显示钴相的方法：经 b 试剂侵蚀后的试样可直接浸入 c 试剂中侵蚀 1 min，取出经流水和酒精冲洗并吹干后观察。Co 相呈黑色，WC 相仍呈灰白色，两相反差分明。两相的边界清晰说明侵蚀时间恰当。如边界颜色偏淡，还可重复侵蚀，侵蚀时间要适当掌握。

2）氧化着色法　经抛光清洗吹干后的试样置于 450～500℃的箱式电炉内加热约 10～15min（加热时间视试样抛光面的大小而定）。氧化侵蚀至试样抛光面呈浅黄时取出空冷至室温即可进行显微观察。这种显示方法对 YT 合金最为适宜，效果好，它能使该类合金中的 WC 相呈灰白色、TiC-WC 相呈浅褐色、Co 相呈黑色，尤其是 TiC-WC 相与 WC 相能明显分清。如用化学试剂侵蚀，TiC-WC 相和 WC 相边界模糊不清。如试样在炉中氧化时间过长，则抛光面呈深蓝色，已属过氧化侵蚀，必须重新磨抛并加热氧化。

3.3　缺陷组织

1）η 相　在 YG 类合金中常出现 η 相。它具有多种形态，有呈条块状的，见图 7.12-6；有呈汉字状的，见图 7.12-7；还有呈聚集状、粒状等形态。η 相性脆、硬度高，强度低，大量的 η 相对合金基体起分割作用。故对合金的性能影响极坏。出现 η 相的原因很多，它是一种贫碳相，除了合金在混料时不均匀或配料不当产生贫碳外，还有混粉后 WC 粉受氧化或烧结时填料及炉内保护气氛不良等原因。抛光试样经 a 试剂侵蚀后要注意观察，有时在基体中会发现细小均匀分布的显微 η 相，此种 η 相对合金性能影响不大。

2）大块 WC 相　WC-Co 类合金在烧结过程中超过正常温度和保温时间，部分 WC 相晶粒会聚集长大，有的甚至出现大颗粒 WC 相晶粒成堆分布，见图 7.12-8。有时合金中出现单个 WC 相大晶粒，可能是 WC 粉粒在球磨过程中带入了粗颗粒，于烧结中继续长大和重结晶所致。3）分层和裂纹　分层通常位于制品的边角部位，并向内部连续延伸。在显微镜下观察，分层是边缘清楚的长形黑色孔洞，而裂纹则呈细而长的黑色条纹。测定时可用目镜测微尺测量其长度。

4）欠烧和过烧　硬质合金欠烧和严重过烧，表现为孔隙增加。欠烧所产生的孔隙一般较细小，约 5 μm 左右，主要集中在产品的中心部位。而严重过烧时，孔隙的尺寸在 10～20 μm，且大部分在表层。过烧另一个特点是晶粒长大。

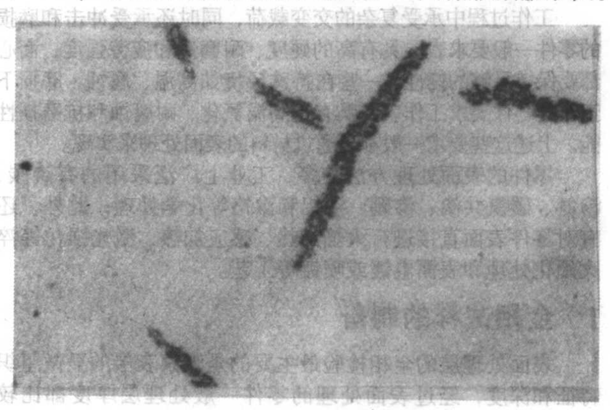


图 7.12-6　硬质合金中条块状 η 相　100×
侵蚀剂：a 试剂

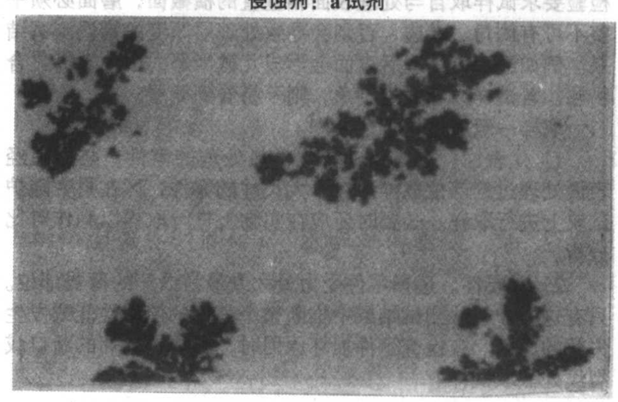


图 7.12-7　硬质合金中汉字状 η 相　100×
侵蚀剂：a 试剂

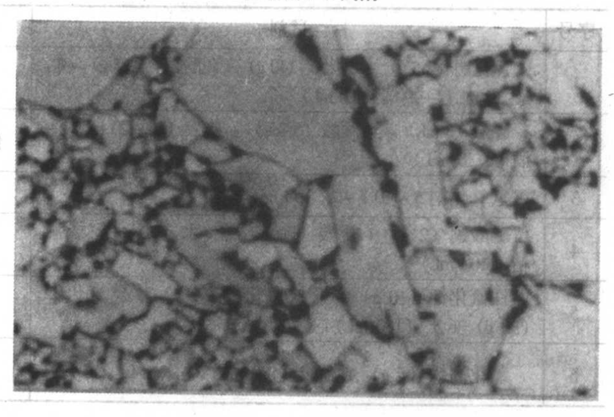


图 7.12-8　钨钴类硬质合金中大块 WC 相　1 500×
侵蚀剂：b 试剂

编写：陆　慧（上海材料研究所）



第 13 章　材料表面处理后组织鉴别及评定

工作过程中承受复杂的交变载荷，同时还承受冲击和磨损的零件一般要求表层具有高的硬度、耐磨性和疲劳强度，而心部要保持足够的韧性。一些在特殊环境如高温、腐蚀、磨损下工作的零件要求工作表面具有抗高温氧化、耐腐蚀和抗磨损性能。上述这些要求一般都可通过材料的表面处理来实现。

零件的表面处理方法较多，工业上广泛采用的有渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼、渗铝和渗铬等化学处理；此外，还有对零件表面直接进行火焰加热、感应加热、激光强化等淬火硬化处理和表面电镀或喷镀等工艺。

1　金相试样的制备

表面处理层的金相检验最主要的是观察表层的显微组织特征和深度，经过表面处理的零件一般处理层厚度都比较浅，大多都在数微米或毫米的量级，因此对表面处理零件的检验要求试样取自与处理表面相垂直的横截面，磨面必须平整不可有倒角、卷边，否则会导致处理层厚度的错误测试结果。例如经渗氮处理后表面会形成几微米厚的白色含氮化合物层。若试样边缘发生倒角，则不易看到此层。

取样一般应遵从下述原则。

1）代表性。对局部进行化学热处理的零件，必须在经表面处理过的部位取样。对于大尺寸的零件，可在附带随炉试块上进行取样。必要时还应在实物上进行取样以利作对比分析。

2）重要性。选择零件受力最大或最易损坏的薄弱部位。只有这样才能从测试结果中推断整个零件的使用性能或发生失效的原因。在检查零件损坏原因时，必须在损坏的断口或裂纹处截取试样。

截取试样不应使试样发生组织变化为原则。

1）对渗层表面未淬硬的零件，可采用常规的机加工方法如手工锯或车床、刨床等。

2）对渗层表面已淬硬的零件，可用砂轮切割机来切割。在切割过程中应冲水冷却。

3）对大尺寸的零件，先用氧-乙炔割下一块，然后再用切割机在无热影响区域截取试样。

应注意，该类零件试样的磨抛工序不同于一般的试样制备。磨制时从粗磨到细磨应顺一个方向，无需转换 90°方向，即顺着一个方向磨制，否则会使渗层边缘倒角。抛光也应顺着原来磨制的方向。试样要放平，用力适中，手可以略向左右摇摆移动，但摇摆的角度要小。当抛光将结束时应改为低速，喷水抛干或加少量的无水乙醇直至磨面抛干，也可抛光后再用乙醇喷洗吹干。抛干或吹干过程应注意防止水迹或酒精污染试样。不正确的制样将会造成伪组织，从而给组织分析带来困难或导致错误的分析结果。例如，经氮碳共渗并在表面形成 2～3 μm 化合物层的试样，若在抛光时边缘产生倒角，此时在显微镜下就观察不到化合物层。这种制样的失误，对碳钢零件来说，就会被误判为工艺不良，需要返修处理。但如果是高速钢氧化层被去掉，则会误判为优良产品。因此，制样作为检测的第一步，非常重要。

最后将表面纯净、干燥的试样浸入试剂中进行侵蚀，侵蚀的时间要适中。然后再用酒精冲去试剂残液，再用热风吹干。试剂的选择应考虑整个渗层的成分、组织变化特点，一般宜采用较缓和的侵蚀剂、为了有效的显示化合物层和较精确的测定渗层深度，对某些样品应采用特殊的试剂以获得理想的显示效果。推荐的显试剂如表 7.13-1。

表 7.13-1　渗层组织常用侵蚀试剂

序号	试剂	使用方法	适用范围
1	氯化铜（2.5 g）+氯化镁（10 g）+硫酸铜（1.25 g）+盐酸（2 mL）+酒精（100 mL）	侵蚀或擦蚀	20、45、40Cr 及 38CrMoAl
2	硒酸（3 mL）或亚硒酸（5 mL）+盐酸（10～20 mL）+酒精（100 mL）	侵蚀（有毒，防止接触皮肤）	45、40Cr 及 35Cr Mo、灰口铸铁、球铁等
3	氢氧化钠 5～10 g+水 100 mL	煮沸侵蚀	使二次渗碳体染成黑色
4	硫酸铜（2 g）+盐酸（20 mL）+水（20 mL）或酒精（100 mL）	侵蚀或擦蚀	45、40Cr 及 35CrMo 等（白亮层易被腐蚀）
5	铁氰化钾（10 g）+亚铁氰化钾（1 g）+氢氧化钾（30 g）+水（100 mL）	室温侵蚀 5～10 min	显示渗硼层，区分 FeB 和 Fe_2B 相
6	氯化高铁（5 g）+盐酸（100 mL）+水（100 mL）	侵蚀 5～10 s	显示奥氏体不锈钢氮化层及基体组织

2　钢的渗碳层

2.1　渗碳层平衡状态组织

低碳钢经渗碳后缓慢冷却，其渗碳层组织接近完全平衡状态。由表及里含碳由高到低的依次是过共析、共析和亚共析成分。外表层过共析渗碳层碳的质量分数为 0.8%～1.0%，其组织为片状珠光体及细网状或断续网状、粒状分布的二次渗碳体；次层为共析渗碳层，其组织主要为片状珠光体；再向内过渡到亚共析渗碳层。含碳量随着深度增加而逐渐降低，一直过渡到心部原始成分。组织分布是珠光体逐渐减少，铁素体逐渐增加。

2.2　渗碳淬火、回火后组织

渗碳零件渗碳后热处理通常采用淬火＋低温回火工艺。热处理后的表层组织为回火马氏体及二次渗碳体＋残余奥氏体，硬度为 58～62HRC，心部组织随钢的淬透性而定。普通低碳钢如 15、20 钢的心部组织为铁素体＋珠光体，硬度约 15HRC。不同热处理工艺条件下渗层及心部的显微组织见表 7.13-2。



2.3 渗碳层深度的测定

渗层深度的测定是渗层检验的重要一环，通过测定可以检验渗碳工艺是否合乎技术要求，是否需要调整工艺，也是质量判定的重要依据。渗碳层深度测定方法如表 7.13-3。

正常条件下渗碳后过渡层应具有一定的梯度，正常的过渡层（即亚共析过渡层）要占总深度的 25%～50%，这样在淬火冷却时不易产生过大的应力而造成交界处开裂。

表 7.13-2 热处理工艺与显微组织

工艺	表层组织	目的	工艺说明
渗碳后直接淬火	粗针状马氏体及较多的残余奥氏体	可抑制二次网状渗碳体的析出	淬火温度偏高
降温淬火法		可减少淬火应力，但马氏体针叶还是比较粗大	从渗碳温度下降到 860℃后出炉淬火。有时会有二次渗碳体沿晶界析出
一次淬火及低温回火	较细或中等针状马氏体及少量残余奥氏体。有时有少量颗粒状碳化物存在于表层组织中	淬火后不出现网状渗碳体为宜。心部组织以低碳马氏体为主	将渗碳缓冷的零件，再加热到淬火温度（一般为 840～860℃，保温后淬火冷却，最后进行低温回火处理。应控制在使部分二次渗碳体溶解于奥氏体
二次淬火、低温回火	细小针状马氏体、少量残余奥氏体和少量颗粒状碳化物	渗碳表层含碳浓度偏高，一次淬火难以消除网状渗碳体缺陷；细化马氏体	第一次淬火加热温度为 860～880℃，使网状碳化物能充分溶解于奥氏体使碳化物不形成网状；二次加热温度一般为 780～800℃
心部基体组织一般以低碳马氏体为主，有时会伴有少量铁素体、托氏体和贝氏体等			

表 7.13-3 渗碳层深度测定方法

方法	测试过程与依据	说明
化学分析法（剥层分析法）	将圆棒（$\phi20\times80$）试样随炉渗碳后用剥层定碳分析测定渗层碳浓度分布，进刀深度以 0.05 mm 为宜。做出含碳量与表面距离关系曲线	仲裁试验或调试工艺时才采用，较精确，但麻烦
断口法	在圆试棒中间锯一缺口槽随炉渗碳后出炉直接淬火，并击断。然后测量其表层呈白色瓷状细晶粒断口层的深度	渗碳部分为白色瓷状断口，未渗碳部分为灰色纤维状断口，交界处碳量约 $\omega_C=0.4\%$ 误差大
金相法	全渗层：测定过共析层、共析层及亚共析过渡层深度之和。（NJ251—1981《25MnTiBRE 钢渗碳齿轮金相检验》标准）	过共析层加共析层之和不得小于总深度的 40%～70%
	过共析层、共析层及 1/2 亚共析过渡层之和作为渗碳层深度	碳钢、合金钢渗碳后采用。与断口法和有效硬化层测定的结果较接近
	从表面过共析层一直测量到 50% 珠光体处为止作为渗碳层深度	50% 珠光体往往有一个区域范围，因此判定界线的误差较大，还是采用 1/2 过渡层的方法比较方便正确
	金相法要求试样必须为退火态如为淬火态必须根据钢种按退火工艺进行退火再制备成金相试样，腐蚀后观察。方便，准确	
等温淬火	某些马氏体型钢得不到平衡组织，故而要进行等温淬火的特殊处理，以便测量深度 JB/T 9730—1999《柴油机喷油嘴偶件、喷油泵柱塞偶件、喷油泵出油阀偶件金相检验》	例如 18Cr2Ni4W 钢在渗碳后随炉冷却的条件下，从表层至心部均为马氏体组织，虽然在交界处有贝氏体析出，但分界线不甚清晰。将此试样再加热到 860℃，然后 280℃等温淬火（5 min 后水中冷却），这样处理的结果促使含碳 $\omega_C>0.3\%$ 的渗层区形成淬火马氏体呈白色，0.3% 的区域其马氏体转变点（M_s）较高，以致在等温时会成为回火马氏体因而易于侵蚀变黑。渗碳层与基体交界处的马氏体呈黑色针状，分界线非常明显
显微硬度法	也称有效硬化层深度测定法 在显微硬度计上采用 9.8 N 载荷，从试样边缘起测量显微硬度值的分布梯度，并根据 GB/T 9450—2005《钢件渗碳淬火有效硬化层深度的测定和校核》规定计算出有效硬化层深度	①渗碳和碳氮共渗有效硬化层深度 $D_c>0.3$ mm 的零件（有效硬化层为从零件表面到 550HV 处的垂直距离）；②经热处理后，离表面 3 倍于有效硬化层处硬度 < 450HV 的零件。不能满足上述条件的钢件，经各方协商确定有效硬化层深度。对于离表面 3 倍于有效硬化层处硬度 > 450HV 时，可采用比 550HV 大的界限硬度值（以 25HV 为一级）来测定 D_c



2.4 渗碳零件的有关金相标准

渗碳零件的有关金相标准见表 7.13-4。

2.5 渗碳层缺陷

缓冷条件下，最表层沿晶界呈网状或断续网状分布的二次渗碳体，如淬火后网状未能消除，按标准属于缺陷组织。有时候渗碳不当如含碳量高于（ω_C）1.05%还可形成大块状及粗大网状碳化物组织。

在渗碳层检验中应注意二次网状渗碳体与铁素体网状的区别。当含碳量略低于共析成分时，常会在晶界上析出少量呈半网状分布的铁素体组织，有时会误认为是二次渗碳体，此时可采用试剂侵蚀加以区别。一般采用 50～100 g/L 氢氧化钠水溶液，将抛光试样放入后煮沸侵蚀约 5～10 min，冲洗吹干后观察，如晶界呈黑色条网，则说明细网是二次渗碳体，如呈白色则为铁素体。

表 7.13-4 渗碳零件的有关金相标准

标准	渗碳层深度测定	金相检验内容
QC/T 262—1999 汽车渗碳齿轮金相检验	适用于一般低碳合金钢种的渗碳，如 15Cr、20Cr、20CrMnTi、12Cr2Ni5A 以及 20Cr2Ni4A 对齿轮的有效硬化层深度的测定，规定在节圆附近及齿根以保证轮齿的抗压陷性能及齿根的抗弯强度 测量载荷为 9.8 N（1 kgf）时，应测到 550HV 处；载荷为 49.03 N（5 kgf）时，应测到 515HV 处作为有效硬化层的深度	碳化物分布 残余奥氏体和马氏体的评定 在表面允许不超过 0.02 mm 深度的非马氏体组织（黑色托氏体组织） 渗碳淬火回火后的成品表面硬度为 58～63HRC，心部硬度由产品图样规定，一般规定在 35～45HRC
JB/T 9730—1999 柴油机喷油嘴偶件、喷油泵柱塞偶件、喷油泵出油阀偶件金相检验	适用于 20CrMo、25SiCrMoV 及 18Cr2Ni4WA 等针阀体的渗碳淬火回火组织评定 渗碳层深度的测量分四种方法 1）有效硬化层深度测量方法 2）平衡状态测定，适用于 20CrMo 和 25SiCrMoVA 钢渗碳缓冷下，由表面测至与心部组织明显交界处为止 3）空冷淬火法，适用于马氏体型钢种，其渗碳层总深度由渗碳表面测至下贝氏体区明显结束为止 4）等温淬火测定法，它仅适用于 18Cr2Ni4WA 钢	金相组织中碳化物和马氏体及残余奥氏体的评定，均在回火状态
JB/T 6141.4—1992 重载齿轮渗碳表层碳含量金相判别法	根据表层碳化物分布估计相应的含碳量。适用于 20CrMnTi、20CrMnMo、20CrNi2Mo、12CrNi3；15CrNi3Mo 及 20Cr2Ni4 等	随炉试样尺寸为 ϕ15～20 mm，长度 80～100 mm 渗碳试样出炉后立即放入 800～820℃小型炉中随炉冷却到 500℃以下，截取一段制成金相试片，在 400 倍和 650 倍下观察，任取一种
NJ 251—1981	25MnTiRE 钢渗碳齿轮金相检验	对马氏体和残余奥氏体评级而对碳化物无明显要求
JB/T 8118—1999	内燃机活塞销金相检验	对马氏体和脱碳层检验

渗碳过程表层也易出现脱碳或贫碳缺陷。在表面有几十微米的白亮脱碳层，主要是由于渗碳工艺不当所致。可通过补渗处理予以挽救。

心部出现较多的铁素体组织则是在渗碳热处理后产生的一种缺陷。一般是由于淬火加热温度过低所致。

其他原材料中如有带状偏析，则应按有关技术要求和标准进行评定。

3 钢的渗氮层

渗氮又称氮化，它是将活性氮原子渗人钢表面，且无需淬火，从而提高零件的表面硬度、耐磨性、抗蚀性和抗疲劳等性能。

渗氮工艺的主要优点是处理温度较低，一般在 500～570℃之间，而且无需淬火就能硬化，故零件的变形很微小。但渗氮处理（气体渗氮）周期较长（达 30～70 h），且某些钢（如含铝钢）在渗氮后表面脆性较大。

渗氮处理按工艺分有气体渗氮、离子渗氮和低温氮碳共渗（软氮化）等。由于离子氮化层在光学显微镜下观察到的组织形态基本上与气体渗氮者相同，故这里按气体渗氮与低温氮碳共渗两大类进行叙述和鉴定。

3.1 铁-氮二元合金平衡组织

按照铁-氮二元合金相图，氮固溶于铁中形成间隙式固溶体，但固溶量非常小。随着含氮量的增加，相应地出现各种含氮的相，主要有 α 相、γ 相、ε 相、ζ 相等。各种相的特征见表 7.13-5。

3.2 纯铁气体渗氮层组织

根据铁-氮相图，纯铁渗氮缓冷后的组织由表及里依次为 ε→（ε+γ′）→γ′→α+γ′）→α 和原始组织。

实际上，纯铁在 530℃气体渗氮后的渗层组织，最表层为薄层 ε 相（侵蚀后白色），次层是氮化扩散层，组织为针状 γ′（Fe_4N）相分布在 α 基体上的共析体。在光学显微镜下一般分辨不清（ε+γ′）和单独 γ′相层，这是因为 γ′相层很狭的缘故。

3.3 合金钢气体渗氮层组织

合金元素能显著地提高渗氮层的硬度，其中以铝、钛作用更为显著，使零件的表面硬度可达 900～1 100HV。此外，合金元素还能明显地提高钢的淬透性、强度和韧性等。因此，在实际生产中选用的渗氮钢均含有一定量的碳和 Cr、Mo 及 Al 等合金元素，以提高氮化效果，结果渗氮层的组织也比较复杂。

以典型氮化钢 38CrMoAl 为例，首先进行调质处理，可得均匀的回火索氏体组织。然后在 530℃温度下进行渗氮，此时最表层为氮化合物层（侵蚀后呈白色），主要为 ε 相，



次表层是易受侵蚀变黑的氮化扩散层。渗氮后缓冷时 γ 相分解的（α+γ）共析体中的 γ′相呈极细小颗粒状弥散分布在回火索氏体中的相界面上，因此原先的索氏体变成了（α+C+γ′）三相结构，其中 C 代表索氏体中的极细碳化物，因而又可称为氮化索氏体组织。此外，还有 AlN、CrN、Mo 和 N 等合金氮化物弥散分布在基体中，从而提高了基体的硬度。由于出现了大量弥散的极细小的氮化物颗粒，故易被侵蚀变黑，在光学显微镜下难于分辨。但 38CrMoAl 中的 ε 相很脆，一般不希望出现此相。

另外，在表面白色相和扩散层之间常有白色脉状分布的氮化物组织，它随氮浓度的增加而相应变粗，严重时会构成网状分布。

表 7.13-5 氮化层中的形成相

相类型	特征	说明
α	氮在铁中的固溶体	又称含氮铁素体。铁中的固溶量 $\omega_N=0.004\%$，在共析温度 590℃时为 $\omega_N=0.1\%$
γ	氮在 γ 铁中的间隙固溶体	又称含氮奥氏体。氮在 γ 铁中的最大固溶量为 $\omega_N=2.8\%$。平衡条件下存在于共析温度以上；缓冷时它分解成（α+γ）共析体，而快冷时则形成含氮马氏体
γ′	以 Fe_4N（5.9%N）为基的可变成分的化合物相	室温下含氮的质量分数在 5.2%～6.1%范围内，680℃左右分解为 ε 相
ε	含氮成分变动较宽的铁氮化合物相	室温下含氮的质量分数在 8.1%～11.1%之间时，可用 $Fe_{2\sim3}N$ 表示之。当质量分数 >11.1%时，以 Fe_2N 表示。随着温度的下降，ε 相中将析出 γ′相
ζ	以 Fe_2N 为基的可变成分的化合物相	含氮的质量分数为 11.1%～11.35%。高于 500℃时可发生分解，转变为 ε 相，低于 500℃时以 Fe_2N 存在。特别脆，是氮化零件表面不希望出现的相

4 钢的碳氮共渗层

钢的碳氮共渗是指同时向钢件表面渗入碳和氮。碳氮共渗处理范围很宽从 550～950℃。随着温度上升；碳的渗入大于氮的渗入，因此比日常生产中按温度的不同分成三种情况，即低温（500～600℃）、中温（760～860℃）和高温（900～950℃）。低温条件下实际上以氮为主，碳的渗入极少，因此称为低温氮碳共渗，又称软氮化。高温条件下以渗碳为主而氮的渗入量极微，故称为渗碳。只有在中温条件下碳和氮的渗入量均适当，故称为碳氮共渗。

与渗碳相比，共渗温度较低，由于氮原子加速了碳原子的扩散，所以在同样的条件下，共渗速度快于渗碳。而且氮的存在可以提高淬透性，共渗后可立即淬火。

4.1 碳氮共渗后缓冷组织

碳氮共渗后缓冷所得的组织与渗碳后缓冷组织基本相似。一般碳氮共渗零件采用钢种含碳量的质量分数为 $\omega_c=0.08\%\sim0.25\%$ 即 08、10、20 钢等。正常碳氮共渗后缓慢冷却条件下形成的显微组织其表面分为三层。

第一层即最表层，常会出现约几个微米厚度的白色富氮区，类似于渗氮处理后的 ε 相。

第二层为共析珠光体层，基体中固溶着一定的氮，但在显微组织中是观察不到的。这一层是碳氮共渗层中的主要部分，在显微组织中为黑色区域。

第三层为共渗过渡区，亦即是亚共析过渡层，从出现铁素体起逐渐过渡到心部原始组织为止。

4.2 碳氮共渗层淬火回火后表层组织

由于氮的存在，使 M_s 点下降，C 曲线右移，故碳氮共渗的零件绝大多数可采用直接淬火的工艺。

直接淬火后的渗层基体组织与渗碳淬火组织相似，主要为针状马氏体及残余奥氏体，但因表层含氮量高，所以残余奥氏体增多。淬火后该区域耐蚀性好较明亮。马氏体中含有一定量的氮，故称含氮马氏体，其抗蚀性要优于渗碳工艺所得的马氏体。再往里由于含氮碳量下降，M_s 点升高，淬火过程由于在较高的温度下就能转化为马氏体，这种马氏体具有自回火能力，很容易被腐蚀。随深度的增加，马氏体的形态也由高碳的针状马氏体向中碳及低碳马氏体转化。在过渡中，随含碳氮含量的降低，淬透性也下降，可能出现非马氏体组织。

直接淬火另一个特点是由于渗层表面含氮量较高，故临界点降低较多。在相同加热温度下表层晶粒易粗大，淬火后马氏体针很长。有合金元素存在时可以阻止晶粒长大。

心部组织与所选共渗温度有关。共渗温度低于 Ac_1 则组织没有变化。如在 $Ac_1\sim Ac_3$ 之间，则心部会出现马氏体和铁素体。如在 Ac_3 以上，则心部如淬透就为马氏体，否则可能为屈氏体或索氏体，也可能有游离的铁素体。

直接淬火并经低温回火后（160～200℃），表层含氮马氏体变成回火马氏体，易被腐蚀。而与之共存的残余奥氏体没有分解，不易被腐蚀。显微组织为黑色回火马氏体清晰的分布在明亮的奥氏体基体上。共渗温度越低，残余奥氏体愈多。

4.3 低温氮碳共渗（软氮化）

1）铁素体低温氮碳共渗组织　在低于共析温度（590℃）的 550～570℃下进行氮碳共渗处理，因组织未向 γ 相转变，故称铁素体氮碳共渗。渗氮后由表及里显微组织依次是第一层（表层）为氮化合物层（侵蚀后呈白色），一般为 ε 和 γ′ 相。但在光学显微镜下通常不能分辨。第二层为氮扩散层。有时在第一层最表面的白色化合物中会出现疏松微孔，这是有别于气体硬氮化工艺的主要特征。在同样的工艺条件下碳钢的疏松程度比合金钢严重。

2）奥氏体氮碳共渗组织　在共析温度（590℃）以上，即在奥氏体化后进行氮碳共渗，其表层分为三层：第一层是白色（ε 相）化合物，并在最表面有明显黑色疏松微孔出现；第二层是含氮马氏体层，未回火时呈白色，回火后出现明显的含氮马氏体针时，该层与第一层有一条明显的分界线；第三层是氮扩散层。

4.4 渗氮层组织的评定和深度测定

1）原始组织的检验　对气体硬氮化的零件，尤其是典型氮化钢 38CrMoAl，氮化前必须进行调质处理。要求控制铁素体含量，一般零件 1～3 级合格，重要者 1～2 级合格。渗氮工件的工作面不允许有脱碳层或粗大的回火索氏体组织。

2）渗氮层检验方法　渗氮层检验方法列于表 7.13-6。

3）缺陷组织　当碳氮共渗时，由于碳氮浓度的增多，导致表层出现不规则的小块状碳氮化合物分布在基体上。侵蚀后最表层白色条块即为碳氮化合物，基体为含氮针状马氏体及残余奥氏体。在碳氮共渗处理中，往往由于碳、氮浓度比例不适当而在最表面出现断续网状的黑色斑点相，在金相



试样抛光后不经侵蚀即可直接在显微镜下看到。它们是晶界内氧化产生的氧化物，在抛光时脱落而形成的微孔。

表 7.13-6　渗氮层检验方法

方法	使用范围	标准	测试说明
金相法	中温碳氮共渗		从表层测至与心部组织有明显分界线处
	气体渗氮、离子渗氮、碳氮共渗（软氮化）		测量方法同上 对 08、10、20 和 45 钢等碳素钢渗氮后扩散层的显示，试样必须经：300℃回火 1 h，使氮扩散层中析出 Fe_4N（γ′相）从而便于深度的测定
硬度法	中温碳氮共渗	GB/T 9450—2005	渗层厚度 > 0.3 mm：同渗碳测定
		GB/T 9451—2005	渗层厚度 ≤ 0.3 mm：测定总硬化层或有效硬化层深度，采用绘制硬度梯度曲线的方法
	气体渗氮、离子渗氮、碳氮共渗（软氮化）	GB/T 11354—2005	测定渗氮层深度，脆性、疏松及脉状氮化物等 规定采用维氏硬度。试验力规定为 2.94 N（0.3 kgf），从试样表面测至较基体维氏硬度值高 50HV 处的垂直距离为渗氮层深度。对于渗氮层硬度变化很平缓的钢件，如碳钢或低碳低合金钢制件，其渗氮层深度可从试样表面沿垂直方向测至较基体维氏体硬度值高 30HV 处。在渗氮层深度 3 倍左右的距离处所测得的硬度值（至少取 3 点平均）作为实测的基体硬度值 测量步骤和结果表示按 GB/T 9450—2005 和 GB/T 9451—2005 标准进行
其它检验	渗氮扩散层中氮化物检验		对扩散层中脉状氮化物分布情况，放大 500 倍检验，取其组织最差的部位
	氮化层脆性测定		采用 10 kgf 载荷维氏硬度计进行。根据维氏硬度计压头在氮化层表面压痕的完整程度（即压痕边缘的破裂程度）判定

低温氮碳共渗的零件严重的疏松会导致渗氮层剥落，故必须进行疏松检验。渗氮层疏松级别按表面化合物层内微孔的形状、数量及密集程度分为 5 级。放大 500× 检验，取疏松最严重的部位，参照渗氮层疏松级别图进行。

渗氮时应避免未经调质而直接氮化的缺陷。如 38CrMoAl 钢在供应条件下显微组织是珠光体 + 铁素体。零件必须经过 930 ~ 950℃ 淬火得到细小的针状马氏体，然后进行高温（620 ~ 650℃）回火，氮化后才可以获得优良的渗层与心部组织。

5　钢的渗硼层

将硼元素渗入钢表面的化学热处理称为渗硼。零件经渗硼处理后表面硬度可达 1 200 ~ 2 300HV，远超过渗碳、渗氮和碳氮共渗所获得的硬度值，因而零件有更高的耐磨性和较好的耐热性，并有良好的抗高温氧化性和抗腐蚀等性能。其缺点是渗硼处理温度较高，表面有 FeB 时脆性很大，容易崩落，且不易再磨削加工等，故在应用上受到一定的限制。

硼以间隙式固溶于 α 铁中而形成含硼铁素体，还能以置换和间隙两种方式固溶于 γ 铁中而形成含硼奥氏体。

由铁-硼相图可知，在 913℃时硼在 α 铁中最大的固溶量为 $w_B = 0.002\,8\%$；在 1 161℃时硼在 γ 铁中的最大固溶量为 $w_B = 0.018\%$。因此，渗硼时过量的硼将形成化合物 Fe_2B，其含硼量 B 为 $w_B = 8.85\%$，属体心正方结构，显微硬度达 1 200 ~ 1 680HV。如含硼更高，将会出现 FeB，其含硼量 $w_B = 16.25\%$，属斜方结构，显微硬度达 1 800 ~ 2 400HV。FeB 的脆性大于 Fe_2B，因此是渗硼处理中不希望出现的化合物相。

5.1　渗硼显微组织

渗硼试样经硝酸酒精溶液（4 + 96）侵蚀后，最表面会出现一层呈亮白色锯齿形硼化物楔入基体中。高碳和高合金钢渗硼时其硼化物和过渡层的界面较平整，中低碳钢件渗硼后界面锯齿形最明显。随着合金元素含量的增加，锯齿形会趋于平缓因此渗硼层的显微组织从表面至心部依次为 FeB→Fe_2B→α（γ）→基体组织，即它们由亮白色化合层、过渡层和基体组织三部分组成。硼化物层和过渡层的显微组织和特征取决于渗硼工艺和基材合金元素及其含量。

渗硼时，由于硼不断地与基材表层的铁化合形成锯齿形硼化物（FeB + Fe_2B），将碳推向基体，因而在 Fe_2B 锯齿间和层下形成明显的增碳区，促使析出含硼渗碳体（Fe（B, C））和铁硼化合物 Fe_{23}（B, C)$_6$，析出物与钢的含碳量有关。低碳钢在 Fe_2B 下析出片块状铁素体，中碳钢齿间析出多为条块状 Fe_{23}（B, C)$_6$；齿形顶部多为含硼 Fe_3（B, C），而且随着含碳量的增加硼渗碳体也增加。T8 钢中则析出针状呈羽毛状排列的碳化物，一般是含硼渗碳体。含碳量更高时，羽毛状相减少，硼渗碳体呈条块状。根据铁硼系平衡相图，在 965℃时有 Fe_{23}（B, C)$_6$→Fe_3（B, C）相变，因此，只要高于该温度渗硼，中碳钢也可得到全部的 Fe_3（B, C）。

除碳外，钢中的 Mo、W、Fe、Cr、Si、Ni 等元素在渗硼层中也将重新分布，相应的显微组织也有变化，检验时应仔细区别。

5.2　渗硼层深度的测定

渗硼层深度的测定尚无统一标准。渗硼层也可分为化合物层和过渡层。但硼化物层呈锯齿形楔入基体，造成交界不平整。目前所谓渗硼层深度即指硼化物（侵蚀后呈白色）楔入基体的深度，并根据锯齿的尖部取得测定数据的平均值作为渗硼层深度。

另一方法是采取渗硼实际使用的平均有效深度，即分别测到硼化物锯齿根部处作为有效渗硼层深度。

一般渗硼层的深度很浅，以 0.1 ~ 0.2 mm 之间为宜。对低、中碳钢可取上限，高碳、高碳合金和模具钢等应取下限值，否则容易发生崩落。



6　钢的渗金属

渗金属的工艺简单，成本低廉，效果显著，适用于表面要求耐腐蚀、耐高温、抗氧化、抗磨损和抗咬合等特殊性能的零件。渗金属一般工艺主要有固体粉末法、气体密封法、熔盐法和热浸法。目前也在推广应用电解-盐浴渗金属法。

6.1　钢的渗金属层形成相

表7.13-7为不同钢种渗金属层形成的各种相。以渗铬层组织为例，一般由下列几部分组成。

1）化合物层　它由 $M_{23}C_6$ 和 M_7C_3 组成，含铬量 ω_{Cr} 可在70%～95%范围。在碳化物层内侧有时会形成 M_3C 型碳化物，而化合物层外侧有时会有 Cr_2N 型化合物（一般在固体粉末法渗后的零件中经常出现），化合物层表面一般呈银灰色。

2）铬铁固溶体　铬在铁中的固溶体，含铬量 $\omega_{Cr}\approx$ 40%：有一定硬度；如果是均匀含铬，则耐腐蚀性能很好：表面呈银亮色，与光亮电镀相似。一般低碳钢渗层大都由它组成。气渗的中碳钢及中碳合金钢也以 α 相为主。

3）扩散区　渗层以内有一个含碳量较高、含铬量较低的扩散区，高碳钢时较宽、低碳钢时较窄。

4）脱碳区　气渗时由于渗铬气氛脱碳，因此脱碳区较宽；固渗的零件脱碳区则较窄，脱碳区内侧与基体组织相连。

由于钢种和工艺等因素的变化，渗层组织也有很大不同（参见表7.13-7）。

表7.13-7　不同钢种的渗金属形成相

渗入元素	基体钢种	形成相
铬	纯铁	$(Cr, Fe)_{23}C_6$ α
	45	$Cr_2(C, N)$ $(Cr, Fe)_{23}C_6$ $(Cr, Fe)_7C_3$
	T12	$Cr_2(C, N)$；$(Cr, Fe)_{23}C_6$； $(Cr, Fe)_7C_3$；Fe_3C ξ $(FeAl_2)$；β_2 (FeAl)
铝	20钢粉末法	α，其中有针状的 β_1 (Fe_3Al)
	20钢热浸法	Al，η (Fe_2Al_5)；η+θ $(Fe_2Al_3+FeAl_3)$
	20钢熔融法	β_2 (FeAl)；α，其中有针状的 β_1 (Fe_3Al)
	T8粉末法	ξ (Fe, Al_2)，其中有棒状的 Al_4C_3 β_2 (FeAl)；α，上有针状的 β_1 η (Zn)；η+ξ $(Zn+FeZn_{13})$；
锌	08钢热浸法	δ_1 $(FeZn_7)$；γ (Fe_3Zn_{10}) η+ξ $(Zn+FeZn_{13})$
	10钢粉末法	δ_1 $(FeZn_7)$
钒	GCr15，T10钢熔盐法	V_4C_3；V_8C_7
钛	T12，GCr15	TiC
铌	T12，GCr15	NbC

6.2　渗金属层的金相检验

渗金属层的金相检验按照JB/T 5069—1991《钢铁零件渗金属层金相检验方法》进行。主要是渗层组织检查、渗层厚度测量和渗层硬度测量。制备好的试样在未侵蚀前可按ZBJ 36011—1989（钢铁热浸铝工艺及质量检验》标准，检查孔空隙裂纹和接合面等情况。

1）渗金属层组织检查

2）渗金属层厚度测量　在制备好的金相试样上，用带有测微目镜的光学显微镜测量。一般如渗层厚度 > 20 μm 时用200倍，5～20 μm 时用200～600倍，对 < 5 μm 时用600～800倍。对 < 5 μm 的极薄层按GB/T 9451—2005标准进行。

3）渗层硬度的测量　一般在横截面上进行，参照GB/T 979—1988标准。当渗层厚度 < 10 μm 时，可在零件表面上测定，但要求零件的表面粗糙度 $R_a\leqslant 0.63$ μm。每个试样取3～5个压痕计算平均值。渗铬、铝、钒、钛、铌的横截面，其试验力选择0.98 N，零件表面选择0.245 N。渗锌层横截面选择试验力0.496 N。

4）空隙与裂纹检验　在渗浸处理过程中，由于肯达尔效应在化合物层内特别是近表面处不可避免地产生空隙（亦称疏松）。其数量、大小及其分布直接影响了钢的焊接性及服役性能。另外，由于相变应力可能使脆性化合物层产生裂纹。检验时应注意最大空隙是否构成了网状以及空隙层厚度占整个层厚的比例。因此，应检验裂纹的特征、分布和数量，渗层中允许少量垂直于表面的细裂纹，但是如果裂纹过粗/呈网络状，甚至平行于表面是不允许的。

7　表面热处理层

金属表面通过快速加热、保温和冷却后，将会产生一层组织与原始材料显著不同的表面层，这就是表面热处理层。表面热处理层的组织和物理、化学性能与内部明显不同。

7.1　感应加热表面淬火

感应方法加热速度快、时间短、加热层浅，通常从加热到淬火只需几秒到几十秒时间。加热时的相变过程与整体加热相似，都是经过在母相中生核和长大的过程来完成的。由于是快速加热，因此影响到临界点和奥氏体的均匀化过程。根据其频率，一般可分为高频、中频、工频和超音频等几种加热方式。

感应加热表面淬火的显微组织。感应加热表面淬火后的显微组织，取决于感应热处理的工艺参数、材料的化学成分以及原始显微组织状态。一般经感应加热并淬火后，其组织可分为三个区域，即完全淬硬层、过渡层和原始组织。

完全淬硬层。材料在感应加热时，温度高于 Ac_3，原始组织全部转变为细小的奥氏体，然后以大于临界冷速冷却，使过冷奥氏体转变为马氏体。但是，这一区域的温度从表面到交界处是不均匀的，存在着较大的温度梯度，因此奥氏体均匀化和晶粒长大的程度也不一致，在表面温度相对较高区域，奥氏体的均匀化程度也较高，但晶粒相对要粗些。

过渡层加热温度在 $Ac_3\sim Ac_1$ 之间，这一温度区域淬火后，将得到马氏体和未溶铁素体的显微组织。

高温状态下的未溶铁素体周围是贫碳的奥氏体区域，淬火后容易形成托氏体，侵蚀后呈黑色。故该区域的组织往往是针状马氏体、未溶铁素体和环绕铁素体周围的托氏体（参见图7.13-1）。

加热温度低于 Ac_1 区域未达到相变温度，不会发生相变，所以淬火后还是原来珠光体和铁素体组织。

材料中含碳量不同，淬火后各区域的显微组织亦将不同。

亚共析钢的 Ac_3，随含碳量的增加而降低，而 Ac_1 保持不变，因此其 $Ac_1\sim Ac_3$ 区域就相对缩小，从而淬火后过渡层亦相应缩小。亚共析钢感应加热淬火后过渡层显微组织见



图 7.13-2。

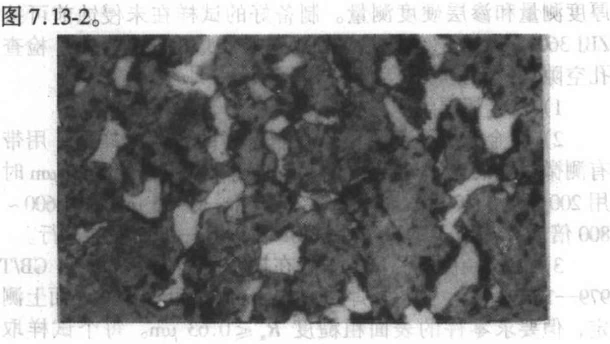


图 7.13-1 针状马氏体、未溶铁素体和环绕铁素体周围的托氏体 500×

共析钢的完全淬硬层组织是隐针状马氏体。

过共析钢完全淬硬层的显微组织除了隐针状马氏体外，还会出现颗粒状或断续网状的二次未溶碳化物以及残余奥氏体。

过共析钢的过渡层与完全淬硬层交界处，其显微组织一般由托氏体和马氏体组成，且过渡层要比亚共析钢宽些。

(1) 感应加热表面淬火层的金相检验

感应加热表面淬火层的金相检验标准、检验内容示于表 7.13-8。

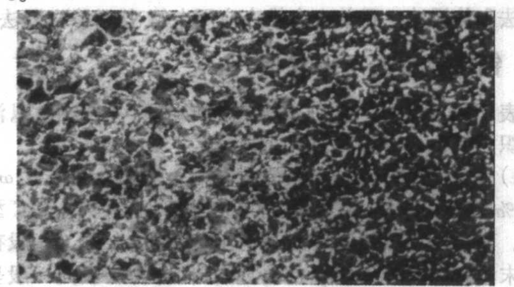


图 7.13-2 亚共析钢感应加热淬火后过渡层显微组织 100×

表 7.13-8 感应加热表面淬火层的金相检验

检验项目	标准	使用范围	检验说明
显微组织	JB/T 9204—1999《钢件感应淬火金相检验》	中碳碳素结构钢和中碳合金结构钢高、中频感应淬火后金相组织及有效硬化层深度的检验	零件经淬火、低温回火后（≤200℃），放大 400 倍按其显微组织从粗马氏体到微细马氏体直到出现大块铁素体分为 10 级 硬度下限≥55HRC，3～7 级为合格
	JB/T 2641—1979《汽车感应淬火零件金相检验》	40、45、50、40Cr、40MnB 和 45Mn2 高、中频感应加热表面淬火并经低温回火	显微组织分为 10 级 一般 3～7 级为合格
	JB/T 9205—1999《珠光体球墨铸铁零件感应淬火金相检验》	珠光体的体积分数不低于 65% 的球墨铸铁零件经高、中频感应淬火并经低温回火（回火温度≤200℃）	硬化层显微组织及层深进行检验 显微组织的特征分为 8 级，3～6 级为合格，1～2 级为加热温度太高，7～8 级为加热不足

(2) 硬化层深度测量方法

硬化层深度测量方法一般有两种，即金相法和硬度法。

1) 金相法测量 对淬火前经正火处理的零件，硬化层深度应从表面测至 50%（体积分数）马氏体处为止，这段距离即为硬化层深度。如果 50% 马氏体处的铁素体含量超过 20%，应测到 20% 铁素体处为止。淬火前经调质处理的零件，硬化层深度应测到出现有明显的索氏体处为止。

测量以珠光体为基体的球墨铸铁（珠光体的体积分数 >65%）经感应加热表面淬火后的硬化层深度时，应从零件表面测至等于界限金相组织位置的垂直距离（用体积百分数 20% 珠光体处即为界限金相组织）。

2) 硬度法测量 用硬度法测量硬化层深度（依据 GB/T 5617—2005《感应淬火或火焰淬火后有效硬化层深度的测定》），一般在 9.8 N（1 kgf）载荷下测出维氏硬度梯度后，用图形法在曲线上画出一条或多条曲线，确定从零件表面到硬度值等于极限值的那段距离来计算其有效硬化层深度。

为了确保测量正确，被测零件的硬化层深度应 >0.3 mm，同时离表面 3 倍于有效硬化层深度处应低于极限硬度减去 100。如果满足不了以上要求，经协商亦可采用较高的极限硬度值测定有效硬化层深度。

作硬度梯度时，硬度压痕应当打在垂直于表面的一条或多条的平行线上，而且宽度应在 1.5 mm 区域内。同时最靠近表面的压痕中心与表面的距离 d 为 0.15 mm，从表面到各逐次压痕中心之间的距离应每次递增 0.1 mm。如果表面硬化层深度大，压痕中心之间的距离可适当大些，但是接近极限硬度区附近应仍为 0.1 mm 的压痕中心距离。

7.2 激光加热表面淬火

激光加热表面淬火过程是采用高能量脉冲激光束相对于工件运动或以高功率连续激光束（10^4～10^5 W/cm²）快速扫描工件，将吸收的能量转化为点阵的热振动能，使被照射的金属或合金的表面温度以极快速度升温到相变点以上熔点以下的温度。当激光束离开被照射部位时，由于处于冷态的基体强烈热传导作用，使其表面迅速进行自冷淬火实现工件的表面淬火。这一过程是在快速加热和快速冷却下完成的，所以得到的硬化层深度相对于常规淬火处理较薄（毫米量级），硬度亦高于常规淬火的硬度。尽管如此，激光淬火也要遵循普通热处理同样规律，即最大的加热温度大于相变临界温度，冷却速度大于淬火临界冷却速度，只不过激光对金属的加热是以很大的速度进行的，因此它具有超快加热相变特征。

激光淬火与常规热处理不同之处如下。

1) 材料表面的高速加热和高速自冷。加热速度可达 10^4～10^9 ℃/s，冷却速度可达 10^5 ℃/s 以上（可达到极限淬火）。

2) 激光淬火可获得极细的强化层组织，比普通淬火硬度高 15%～40%，耐磨性好。

3) 激光淬火变形小、热影响区小。相变强化可以使表面产生大于 4 000 MPa 的压应力，这有助于提高零件的疲劳强度；但厚度小于 5 mm 的零件其变形仍不可忽视。

4) 自冷淬火，不用淬火介质。

5) 淬火深度可以控制。

6) 表层性能的改善不影响基体的性能。

激光束照射零件表面是通过由点到线、由线到面的扫描



方式来完成的。影响淬火层深度和宽度的因素主要是功率密度、光斑大小和扫描时间，其中扫描时间是决定表面温度和硬化层深度的关键。此外，钢铁的原始组织、表面几何形状、表面状态等也有很大的影响。

一般认为零件表面加热温度和淬硬层深度 D 与激光持续照射时间的平方根成正比，但也有用以下公式近似地计算淬硬层深度 D 与各激光工艺参数之间的关系

$$D = W/\sqrt{dv}$$

式中，W 为激光功率，W；d 为光束直径，mm；v 为相对扫描速度，mm/s。

(1) 激光加热表面淬火后的组织特征

钢铁材料激光加热时，由于速度极快，所以 A_1 温度上升近 100℃，但也不致发生过热现象。

由于激光加热速度快，相变在很大过热度的情况下进行，形核率大大增加，同时，在这样短的时间内加热，不但碳原子来不及扩散，而且晶粒长大也受到很大限制，因此所得到的是碳浓度很不均匀的奥氏体细晶粒。这样，冷却后将获得极细的隐针状马氏体或非常致密的马氏体组织，该组织必须经长时间的侵蚀，高倍放大后才能清楚地显示其呈“月牙”形的白亮区表面硬化层（见图 7.13-3）。

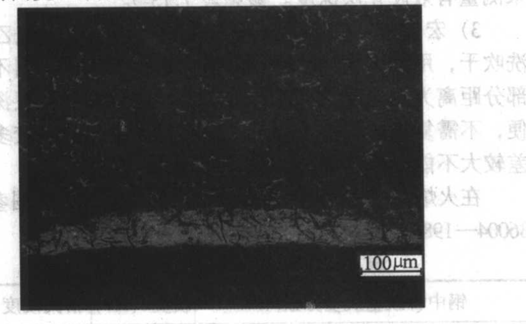


图 7.13-3　灰铁表面“月牙”形硬化层

激光加热表面淬火后的显微组织，同样可分为三个区域，即硬化层、过渡层和材料的原始组织。但这些区域，随着材料和工艺参数的不同而出现一定的变化。

以 20 钢为代表的低碳钢系列激光淬火后的显微组织是极细且不易侵蚀的低碳马氏体，见图 7.13-4。在过渡区域，被加热的珠光体首先溶解的部分冷却后转变为马氏体；与珠光体接壤的铁素体也逐步溶解，所以冷却后的组织是马氏体、托氏体和残余未溶铁素体的混合组织（图 7.13-5）。只有低于相变温度的组织由材料原始处理工艺而定。



图 7.13-4　20 钢激光淬火后表面硬化显微组织　1 000×

退火状态的 20 钢，经激光加热表面淬火后，其硬化层深度一般可达 0.45 ~ 0.55 mm，表面层的显微硬度可达到 450HV 左右。

20Cr 钢、20CrMn 钢和 20CrMnTi 钢等钢种，激光加热表面淬火后随着合金元素的增加，接近原始基体的过渡层减少，硬化层显微组织的致密度和均匀性提高，显微硬度的波动范围减少。

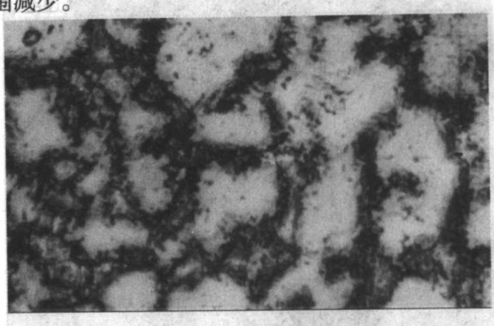


图 7.13-5　马氏体、托氏体和残余铁素体　1 000×

中碳钢系列如 40 钢、45 钢、40Cr 钢、40CrNiMo 钢及 38-CrMoAl 钢等，经激光加热表面淬火后其组织转变规律与 20 钢系列相似。但由于材料含碳量稍高，其原始组织中的珠光体含量亦相应较高，激光淬火后的组织以极细马氏体为主，一般在高倍显微镜下才能分辨。

过渡区由于加热温度不足，铁素体不能全部溶解。但在接近硬化层的铁素体与珠光体的接壤位置，部分铁素体发生了溶解，冷却后应是细小马氏体、托氏体和铁素体。

原始材料是调质状态的，经激光淬火后的组织为细小的中碳马氏体，过渡层则是马氏体与托氏体的混合组织。远离过渡层，没有达到相变温度，仍保持原来索氏体组织。

硬化层内部的硬度分布与原始显微组织有关。如果原始材料是退火或正火状态的（特别是退火态），硬化层内部的显微硬度就会出现很大的波动。如果原始材料是调质状态的，则硬化层内部的硬度波动不大，基本趋于恒定状态。所以应尽可能使被淬火零件原来处于调质状态，以确保硬化层的质量。调质状态的 45 钢经激光淬火后，硬化层的表面硬度可达 700 ~ 900HV。

铸铁与钢的主要差别除化学成分外，还在基体内部存在着大量的石墨。同时，铸铁中还存在着较高含量的 Si、P 及 Mn 等元素，给激光淬火工艺带来一定的复杂性，而且会造成硬化层内部硬度的很大波动。

球墨铸铁经激光加热表面淬火后，由于内部成分偏析和石墨的存在，其显微组织为隐针状马氏体、残余奥氏体、铁素体及石墨。如果原组织内存在磷共晶、莱氏体和碳化物等，淬火后将依然存在。

由于激光加热使石墨中碳原子有一定程度的扩散，所以淬火后在石墨周围经常会出现三层不同形态的环状组织，其硬度亦各不同。紧靠石墨周围的很薄一层，含碳量比原基体高，导致熔点降低，冷却后形成了细小的莱氏体，见图 7.13-6；最外一层由于与基体接壤，冷却后与基体一起形成了针状马氏体；两层之间的组织，要根据原始基体而定。如原始组织是珠光体，激光淬火后就形成一层不易侵蚀的白亮圈（由隐针状马氏体和大量奥氏体组成）；如原始组织是“牛眼”状铁素体，则仍保持不变。

球墨铸铁激光加热表面淬火后的硬化层，根据原始材料中的珠光体含量、分布状况以及显微组织的特征，大致可分为珠光体转变型、珠光体加铁素体转变型和铁素体转变型三种。日常生产中，以珠光体加铁素体转变型最为常见。

以珠光体为基体的灰铸铁，经激光加热表面淬火后的硬化层，极少出现含有莱氏体的环状组织。一般情况下，珠光体都能转变为细小分布的马氏体（见图 7.13-7）。只有在功率密度较低且扫描速度较缓慢的前提下，在片状石墨周围才会形成由粗大马氏体和较多残余奥氏体组成的过热组织，同时，在石墨周围才会出现一层很薄的由莱氏体所组成的环状组织。

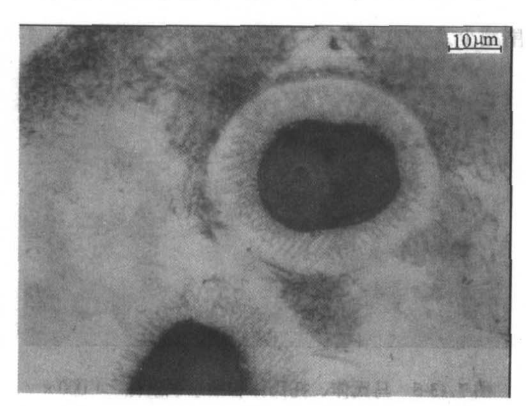


图 7.13-6 球墨铸铁周围的莱氏体环



图 7.13-7 过渡区组织（上部）

（2）激光淬火后强化层深度测定

对钢和铸铁的连续激光扫描淬火而言，激光处理后整个强化区（呈白亮色）是均匀的马氏体组织和（深色）基体有着明显的区别。因此，对强化区强化层深度的常规测量常常可以直接根据光学显微镜观测来确定。

7.3 火焰加热表面淬火

火焰加热表面淬火，是将零件的表面在强烈的火焰中加热到淬火温度，然后在水或其他冷却液中迅速冷却，以达到高的硬度和技术条件规定的硬化层深度的一种表面热处理方法。火焰加热表面淬火方法一般可分为同时加热淬火和连续加热淬火两大类。

火焰加热时，喷嘴与零件表面之间的距离要调整适当，大的零件略近些，小而薄的零件则较远些。对含碳量高者，不宜加热太快，故喷嘴与零件表面的距离应远些，加热亦缓慢些，否则容易产生过热。喷嘴或零件的移动速度要根据零件的大小、硬化层要求深度和材料的成分而定。

淬火用冷却剂的选择要根据材料种类和技术要求而定，最常用的是水。对含碳量 $w_C>0.6\%$ 的碳钢和含铬、锰的低合金钢，采用温水、聚乙烯醇水溶液及油等作为冷却剂为宜。

淬火后零件中的内应力都很大，因此必须及时回火加以消除。回火温度应根据零件硬度要求而定。及时回火又能稳定零件的几何尺寸，减少变形。

（1）火焰加热表面淬火后的金相检验

火焰加热表面淬火时，由于加热温度从表面向心部逐步降低，冷速也有一梯度，因此零件淬火后的组织和性能内外也不一致。

常用的火焰淬火材料为含碳量 $w_C0.3\%\sim0.7\%$ 的亚共析钢。根据火焰加热时的热传导，由表及里的温度分布可分为 Ac_3 以上、$Ac_3\sim Ac_1$ 之间和低于 Ac_1 三个温度区域。

由于火焰加热时间要比感应加热时间长，所以加热温度高于 Ac_3 的区域，基本上都能转变为奥氏体，淬火后将得到马氏体；$Ac_3\sim Ac_1$ 大部分铁素体由于加热温度未能达到 Ac_3 而保留下来，淬火后的组织是马氏体和未溶铁素体。由于接近 Ac_3 温度区域的铁素体溶解后所转变成的奥氏体其碳浓度特别低，所以淬火后将出现铁素体周围的托氏体。低于 Ac_1 的区域仍保持原来的组织。

（2）硬化层深度测量

1）金相法　淬火前经正火处理的零件，硬化层深度应从表面测至 50%（面积分数）马氏体处为该零件（试样）火焰淬火后硬化层深度。如果 50% 马氏体处的铁素体含量 >20%，应测到 20% 铁素体处作为该零件（试样）的硬化层深度。

2）硬度法　具体测量方法可参照 GB/T 5617—1985《钢的感应淬火或火焰淬火后有效硬化层深度的测定》。

经双方协议，也可采用 HRC 硬度试验作硬度移动曲线来测量有效硬化层深度。参见表 7.13-9。

3）宏观法　将试样横断面侵蚀后用清水（或乙醇）冲洗吹干，用刻度放大镜进行测量。从表面至原材料不同着色部分距离为硬化层总深度。采用宏观法测量硬化层深度较方便，不需复杂的仪器设备，一般在现场检验应用较多，但误差较大不能测得精确的数据。

在火焰淬火过程中有效硬化层深度波动范围参阅 ZBJ 36004—1988《钢铁件的火焰淬火回火处理》标准。

表 7.13-9　有效硬化层界限硬度

钢中含碳量质量分数/%	硬度（HV）	洛氏硬度（HRC）
>0.25～0.33	350	36
>0.33～0.43	400	41
>0.43～0.53	450	45
>0.53	500	49

8 电镀层

利用电镀方法可以改变固体材料的表面特性，提高材料或机械构件表面的硬度、耐磨性、耐腐蚀性、装饰性以及获得一些特殊的物理、化学性能。

8.1 电镀层的宏观检测

电镀层都有一定的外观要求。特别是装饰性镀层和防护-装饰性镀层，一般情况下，镀层表面不允许有针孔、麻点、起瘤、起皮、起泡、阴阳面、斑点、烧焦、暗影、树枝状和海绵沉积层以及漏镀等缺陷。外观应具有一定的色泽，结晶细致、平滑均匀，表面无脱皮、剥落和起泡现象，不存在锈迹、烧焦及露底等缺陷。对于光亮镀层外观还需符合一定的粗糙度、光亮度，不允许有雾状、丝流和擦毛等缺陷。

在对外观缺陷进行检测之前，用清洁的软布或棉纱揩去试样表面的油污，注意不要擦伤电镀层。

表面缺陷如针孔、麻点、丝流、划伤、斑点、气泡和脱皮等，一般用目测法即可。体视显微镜对检测较大的表面特征很有用处，尤其适合于检查镀层中的针孔、麻点和起皮等缺陷。

8.2 电镀层光学显微镜检测

电镀层较薄，试样的制备比较困难。要获得重复性良好的检验结果，正确取样和严格制样非常重要。

试样应在电镀工件靠近阳极和靠近阴极部位分别选取。为保证测试数据的可靠性，对试样的凸面和凹面也都应取样进行分析。

金相试样制备之前应在电镀层外表加一层保护层，以免电镀层在抛磨时剥脱。保护层一般采用厚度 > 10 μm、颜色与镀层相异、而硬度相近的金属镀层，如在镍层上镀铜层等。

此外也可对试样进行镶嵌，冷镶或热镶均可，但热镶温度不能太高，一般以 ≤150℃ 为宜。采用板形夹具夹持试样时也可选用颜色与电镀层试样相异而硬度相近，厚度约为 0.2 ~ 0.5 mm 的薄铜片或薄钢片用作保护层。

由于电镀层很薄，尤其是装饰性镀铬层更薄，厚度一般约 0.3 ~ 0.8 μm。如用横截面试样来测量，其厚度误差较大。为提高测试精度，可采用如下斜截面制样方法（参 GB/T 9451—2005）。

具体可参考下述步骤（图 7.13-8）。

1）用低、中碳钢（0.25% ~ 0.55% C）制成呈一定角度为 α 的模块放在镶嵌机下模上面，α 角可选择 10° ~ 15°。然后把被测定的试样两面磨平行。

2）填入适当的镶嵌粉料，以便镶嵌后可直接在预磨盘上磨平，最好在金相砂纸上依粗细顺序磨平。

3）从镶好的试样侧面或外圆面划一条等高线，以避免磨制样品时的不平行，消除测量误差。

4）研磨时试样受力方向与电镀层呈 45°角。对于极薄的电镀层，最好直接用预磨机研磨，以减少脆性表层的崩裂或软韧表层的粘塌。横截面试样研磨与抛光时，截面应垂直于抛磨方向，否则，在测量电镀层厚度时会产生误差。

5）电镀层厚度的计算公式

$$\delta = b\sin\alpha$$

式中，δ 为电镀层的实际厚度，μm；b 为电镀层的测量厚度；α 为模块角度，10° ~ 15°。

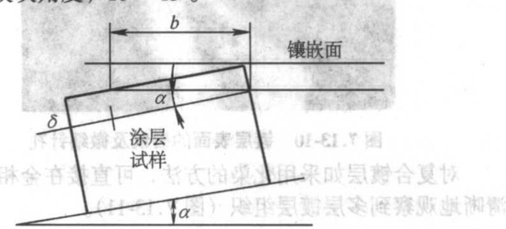


图 7.13-8

抛光后试样经侵蚀可显示电镀层和基体的显微组织。常用侵蚀剂示于表 7.13-10。

表 7.13-10　镀层常用侵蚀剂

序号	侵蚀剂组成/mL	使用条件	适用范围
1	硝酸 2 ~ 4，无水乙醇 96 ~ 98	室温侵蚀 5 ~ 30 s	铜、镍、铬镀层分层
2	醋酸 50 硝酸 50	30 ~ 50 s	区分双镍层
3	铬酸 20 硫酸钠 5 g 水 125	擦拭 1 ~ 5 s	镀锌、纯锌镀层晶界
4	氢氧化铵 25 双氧水 50 水 25	侵蚀 10 ~ 50 s	镀铜层
5	氨水 1 份 过氧化氢 1 份	将新鲜溶液涂在试片上侵蚀 10 ~ 30 s	铜及铜合金上的镀镍层，以及锌合金和钢铁为底的镀层
6	硝酸铵 200 g 水 1000	电解侵蚀	观察镀镍层
7	铬酸 20 g 硫酸钠 5 g 水 100	侵蚀 5 ~ 30 s	钢上镀锌和镀镉；锌合金上镀镍层

8.3　金相显微镜分析

1）一般观察　金相显微镜中用明场照明，对电镀层形貌分析有一定的作用，如铜、镍、铬三层不同的金属镀层在一起时，不经侵蚀，在明场下就能清晰显示。此外，还可观察微孔和微裂纹的形貌和分布。

2）电镀层厚度的测量　金相显微镜法测量电镀层厚度的精度最高，且十分直观，故常作为仲裁的分析方法。测量时放大倍数一般选镀层厚度的 1.5 ~ 3 倍为宜。对薄镀层来说放大倍数至少为 800 ~ 1 000 倍。用校准的测微目镜就可测出。

为了降低测量误差，应反复测量几个镀层厚度数据，最后取平均值。

如果采用斜截面的制样方法，可参照 8.2 节的公式计算。

3）暗场观察　在镀镍过程中形成的针孔，是一个个分布在镀层表面上的孔洞（图 7.13-9）。但在暗场下，则可见到针孔的边缘有一圈光亮的环，这说明针孔的边缘和镀层的表面有一定的高度差。在明场观察时，也确实可见针孔边缘有凸起的特征。

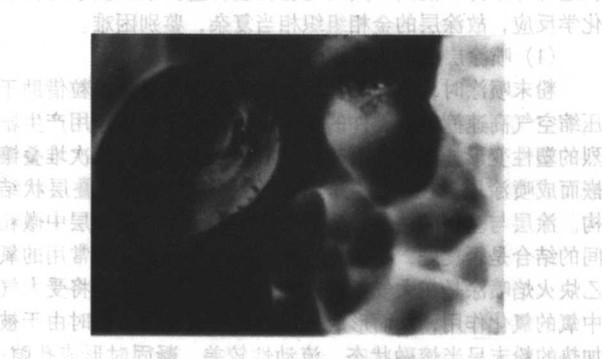


图 7.13-9　镀层表面针孔



4）偏振光及相衬观察 镀层中的针孔，在正交偏振光照明下观察，针孔圆孔内有明显的黑十字效应。当用相衬照明时，镀层表面可观察到针孔内表面是由许多小孔所组成的现象（图7.13-10）。

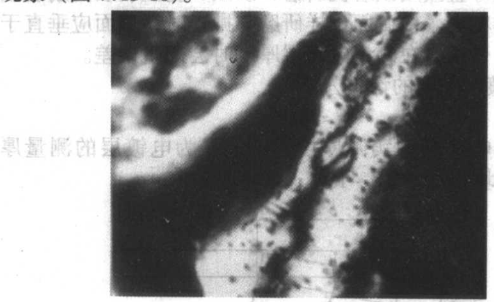


图7.13-10 镀层表面的裂纹及微细针孔

对复合镀层如采用化染的方法，可直接在金相显微镜下清晰地观察到多层镀层组织（图7.13-11）。

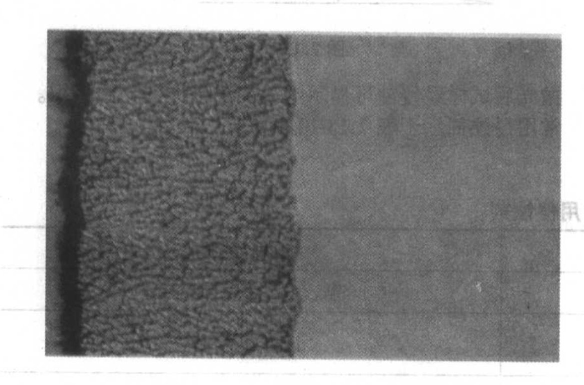


图7.13-11 Zn-Fe复合镀层形貌

9 热喷涂层

热喷涂包括喷涂和喷焊两大类，总称为热喷涂。热喷涂法是强化和防护机械零件表面的一种新工艺。具有耐磨、耐蚀、耐高温、装饰等特定功能。它不但可节约材料和能源，而且对提高机械产品的质量、延长其使用寿命均有明显的作用。

热喷涂用材料有粉末和线材两类。粉末形态中主要有镍基系列、铁基系列、铜基系列和陶瓷等粉末。线材形态则有锌、铝、钼、锡、铜、铅和不锈钢等。

9.1 热喷涂层的金相组织

由于热喷涂层与母材基体的化学成分相差悬殊，而且热喷涂层有时是多元合金，尤其是喷焊层，加热重熔后，又在快速冷却条件下凝固，其间还会发生合金扩散和复杂的物理化学反应，故涂层的金相组织相当复杂，鉴别困难。

（1）喷涂层的金相组织

粉末喷涂时，被加热到熔融或半熔融的合金微粒借助于压缩空气高速撞击到工件的基体表面，由于动能作用产生剧烈的塑性变形，流散并冷却凝固成薄形盘状物，依次堆叠镶嵌而成喷涂层。在喷涂层的剖面上观察，可看出叠层状结构。涂层与基材的结合、喷涂层间的结合以及喷涂层中微粒间的结合是否良好，将决定喷涂层的结合强度。最常用的氧乙炔火焰喷涂是在大气条件下加热的，熔融的金属将受大气中氧的氧化作用，从而形成一定数量的氧化物；有时由于被加热的粉末呈半熔融状态，流动性较差，凝固时形成孔隙；如果在熔化合金粉末时，由于加热温度太低或加热不均匀，使某些粉末颗粒未被熔化，致使有较多"生粉"夹在涂层中；有时由于冷却过快，会在喷涂层中产生裂纹。上述这些情况均是喷涂层中存在的缺陷组织。图7.13-12为G101镍基合金粉末的氧乙炔火焰喷涂层抛光态情况。图中深灰色和浅灰色为氧化物，黑色为孔隙，白色为基体金属。

（2）喷焊层的金相组织

喷焊是金属粉末与基体的冶金结合，其交界处形成互溶区。自熔性合金粉末涂层重熔时，经过复杂的物理化学反应以及合金元素的扩散，将在固溶体基体上形成各种复杂的相。现介绍几种喷焊层中所具有的主要相。

1）镍硅硼合金粉末喷焊层组织 镍硼硅合金粉末喷焊层的显微组织，其基体为Ni的固溶体相和网状分布的Ni_3B金属间化合物。其中Ni_3B是一种硬质相。室温时硅在镍中的溶解度约为5.5%，所以硅基本上溶解于以镍为基体的固溶体中，起到提高合金强度的作用。硅除了固溶于基体中之外，还会形成极细的弥散状Ni_3Si化合物，由于Ni_3Si很细，在光学显微镜下不能辨认，只有在5万倍透射电子显微镜下才能观察到。喷焊层具有一定的耐磨耐蚀性，易于机械加工，适用于工作温度不高的零部件的防护和修复。

2）镍铬硼硅合金粉末喷焊层组织 镍铬硼硅合金粉末喷焊层的组织，其基体为镍的固溶体加上多种硬质相，即棒状的CrB相、块状的Ni_3B相、大块状M_7C_3相、小颗粒状聚集分布的$M_{23}C_6$相以及Cr_2B相等。增加C、B元素的含量，碳化物和硼化物数量相应增加，使喷焊层的硬度从20HRC提高到60HRC，但韧性相应降低。为了提高耐蚀性和高温抗氧化性能，有时在合金中还加入Mo、Cu或W等元素。

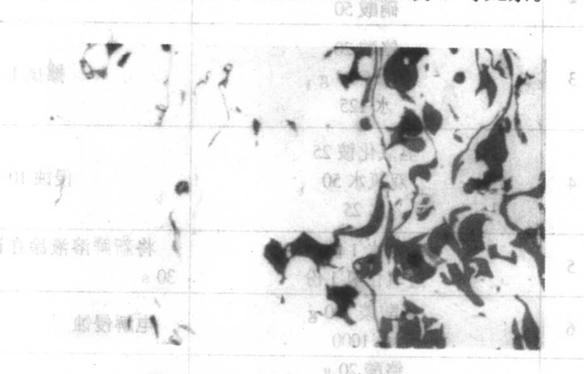


图7.13-12 镍基合金粉末喷涂层

图7.13-13为G112镍基合金粉末氧乙炔火焰二步法喷焊层的喷焊层和过渡区的组织，右侧为20钢母材基体组织；左侧为喷焊层。其中基体为镍的α固溶体，灰色块状相为Ni_3B，黑色小点状聚集分布的为$M_{23}C_6$，少量白色大块状相为碳、硼化合物。喷焊层与母材基体熔合良好。近母材熔合线处喷焊层基体几乎全为镍的α固溶体，而母材处为一层铁素体；熔合线为一薄层珠光体明显地将喷焊镍层与母材隔开。

3）钴铬钨合金粉末喷焊层组织 钴铬钨合金粉末是在司太立合金的基础上加入硼、硅元素而得到的。基体为钴的固溶体，加上大量碳化物，即$M_{23}C_6$、大块状M_7C_3、小块状WC及硼化物。钴基合金喷焊层中固溶了铬元素，同时形成了大量的碳化物和硼化物，所以其最大的特点是红硬性好，高温下仍保持较好的耐磨性；抗氧化性能达到800℃。由于钴较昂贵，所以一般用于较重要的耐高温磨蚀零部件的防护和修复。



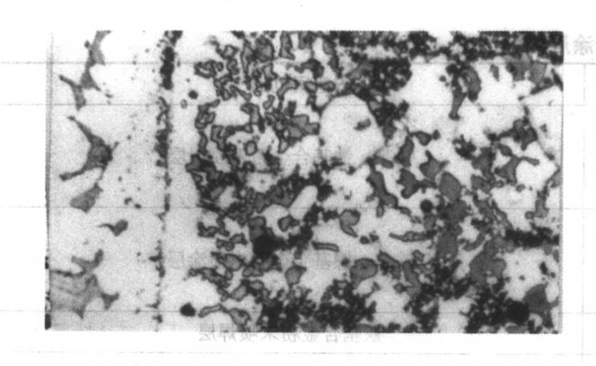


图7.13-13　G112镍基合金粉末喷涂层

4）铁基合金粉末喷焊层组织　铁基合金粉末喷焊层组织，其基体为奥氏体，硬质强化相为CrB、颗粒状$M_{23}C_6$、大块状M_7C_3、块状M_2B等。随碳、硼含量的增加，合金的硬度可从25HRC提高到60HRC，但韧性下降。喷焊层具有较好的耐磨性，在弱腐蚀介质中耐蚀性良好，但高温抗氧化和耐蚀性能差，适用于常温或低于400℃以下的各种零部件的防护和修复。

5）铜基合金粉末喷焊层组织　铜基合金粉末是在铜镍-锰或铜-锡-镍的基础上加入硼和硅，有时还含有磷。其显微组织为铜的固溶体和网状分布的镍硅化合物及锰化物等。

各种自熔合金粉末喷焊层的显微组织与重熔温度、保温时间及冷却速度有关。目前用得最多的氧乙炔焰的喷焊工艺，属手工操作，工艺稳定性较差，因此显微组织并不完全相同。

9.2　热喷涂层的金相检验

（1）试样的制备

一般情况下，施行热喷涂的对象是产品或机械零部件，金相试样不可能直接从成品工件上截取，通常从模拟试片上截取，要求模拟试片的喷涂工艺与实际工件基本一致。为此，试片应尽量制备得大些，然后从试片的中心区域截取约15 mm×10 mm大小的金相试样。

截取试样的方法应依据涂层的硬度来选择。通常硬度较低的喷涂层试样用手锯或砂轮切割为宜。硬度较高的，喷焊试样最好用电火花切割，以保证涂层不剥落，但在切割面上会产生一定深度的变质层，故取样后须将此层磨掉。不管采用何种取样方法，必须注意两点：①取样时应充分冷却试样，防止其因受热而发生组织变化；②切割须慢速进行，避免过大的加工应力，以致破坏涂层与基体母材的结合以及涂层的剥落。

为了保证在磨平、抛光过程中涂层边缘不出现倒角现象，最好能对试样进行镶嵌。比较适合热喷涂试样镶嵌的方法有两种，即热压镶嵌和机械镶嵌法。对于涂层硬度较低的试样采用热压镶嵌方法为宜。对于涂层硬度较高的试样则最好采用机械镶嵌（夹持）法。此法比较简单，对于平板状的热喷涂试样尤为适宜；一次可夹持2～3个试样，但试样之间、试样与夹具之间最好用软的金属薄片（铜片/镍片）作为垫片，以保证相互贴紧。对于热喷涂试样，最佳的磨光方法是用手工将试样置于粗砂纸上磨平，或在低速旋转的预磨机上磨平。若用高速旋转的砂轮机，则热喷涂层容易剥落或开裂。磨抛过程中还应注意保护涂层边缘不被磨成圆角。防止的方法是在磨制时，把涂层的一边靠近身体一侧，基体一边靠外侧，这样可保证涂层截面的平整。对于软金属涂层，应经常使抛光织物保持合适的湿度，或在抛光时不断滴入适量酒精，这样可去除粘污物。

（2）试样的侵蚀

热喷涂试样的涂层中，合金元素含量一般较高，故涂层与基体的耐蚀性相差较大。因此，显示热喷涂层的显微组织，一般可采用电解侵蚀法和化学侵蚀法，关键是要选择合适的试剂和掌握好适中的侵蚀时间。表7.13-11给出几种用于热喷涂层的侵蚀方法、侵蚀剂和侵蚀条件。

（3）喷涂层的检验

热喷涂时因用不同的工艺和喷涂材料，可得到各种喷涂层。现对喷涂层和喷焊层两大类进行叙述。

1）喷涂层中气孔、夹杂、疏松、裂纹及分层的检验　首先在抛光态的试样上检验涂层与基体的结合状况。观察涂层与基体之间有否缝隙，界面结合处是否存在氧化物；若存在较多的氧化物，说明热喷涂时氧化物未清除干净。其次检验喷涂层中有否氧化物及气孔。喷涂一般是在大气环境中进行的，所以涂层实质上是由喷涂材料、氧化物或硅酸盐杂质和孔隙所组成的非均匀混合物。一定数量的氧化物或硅酸盐能提高涂层硬度，但降低结合强度。一定量的气孔虽能使涂层在使用时吸附并储存润滑油，对抗粘着磨损有好处，但降低了涂层的耐蚀性能。因此，金相检验时应根据具体的使用要求来检验涂层中氧化物或气孔数量、大小及分布情况，并结合力学性能的测试数据对涂层质量进行综合分析。

2）原始粉末颗粒（俗称生粉）检验　在喷涂过程中由于喷枪产生的焰流中心区和边缘区热量和温度分布不均匀，致各粉末颗粒受热情况不一样。同时，颗粒的直径大小不均，送粉量的多少不同以及喷枪射距不一致等因素均有可能造成“生粉”的出现。“生粉”聚集分布将影响涂层的强度。涂层中的“生粉”在侵蚀后鉴别较方便，其形态为圆颗粒状，且较其他区域易侵蚀。

3）涂层厚度及硬度测定　涂层的厚度较薄，一般约0.5～2 mm，可在光学显微镜下精确地测出。涂层的硬度测定可用两种方法：一种在剖面上测其显微硬度；另一种在表面硬度计上，测定涂层表面宏观硬度，此时要求涂层表面平整和光洁，才能得到准确的数据。表面硬度计上测定的数据代表性较强，它是涂层硬度的推荐测量方法。

4）喷焊层显微组织的检验　试样在抛光态时，检验喷焊层中各种缺陷（气孔、夹渣、裂纹及与基体的结合情况）及测定厚度，然后根据喷焊材料以及母材基体的材料，分别选择合适的侵蚀剂来显示其显微组织，选择合适的放大倍数进行组织鉴别。

由于喷焊层的成分与基体不一样，此时可用复合侵蚀的方法分别加以显示，如用电解侵蚀的方法将喷焊层组织先显示出来，或用不同电解液鉴别不同相组织后，再选择一种显示基体材料显微组织的化学侵蚀试剂，以显示基体材料的组织。这样可方便地观察喷焊层、喷焊层与基材结合处、基材喷焊时受热影响处和正常的基材显微组织以及它们的变化情况。



表 7.13-11　用于热喷涂层的侵蚀剂

序号	成分	用法	适用范围
1	盐酸 3 份 硝酸 1 份 甘油几滴	侵蚀数秒	钴基、铁基合金粉末喷焊层
2	盐酸 92 mL 硝酸 3 mL 硫酸 5 mL	侵蚀 3～20 s	铁基、镍基合金粉末喷涂层
3	硝酸 + 几滴氢氟酸	侵蚀数秒	铁基合金粉末喷焊层
4	苦味酸 2 g 氢氧化钠 25 g 水 100 mL	煮沸 5～8 min	镍基合金粉末喷焊层中的 Ni_3B 相染色
5	氢氧化钠 4 g 高锰酸钾 4 g 水 100 mL	侵蚀 15～20 s	钴基合金粉末喷焊层中的碳化物相染色
6	硝酸 25 mL 酒精 75 mL	侵蚀 40～60 s	铁基合金粉末喷焊层
7	三氯化铁 3 g 酒精 100 mL	擦蚀 5～10 s	铜基合金粉末喷焊层、喷涂层
8	铁氰化钾 10 g 氢氧化钾 10 g 水 100 mL	侵蚀 6～10 s	钼线材喷涂层
9	铬酐 20 g 硫酸钠 0.5 g 水 125 mL	擦蚀 5～10 s	锌线材喷涂层

编写：巴发海（上海材料研究所）



第 14 章　金属晶粒度评定

金属材料的晶粒度是指金属晶粒大小的量度。它纯粹以晶粒的几何图形为基础，与待测金属材料本身无直接关系。因此，无论是钢铁、非铁金属及其合金，或是非金属材料的晶粒大小，均可用测定晶粒度的标准方法进行评定。通常可使用长度、面积或体积来量度。而使用晶粒度级别指数表示的晶粒度与测量方法及使用单位无关。评定或测量晶粒度的标准方法有：比较法、面积法和截点法。

1　概述

1.1　晶粒度测量方法适用范围

只要金属材料是完全或主要由单相组成的，平均晶粒度的测定方法和表示原则均可适用，同时也适用于与标准评级图形貌相似的其他组织。如材料的组织形貌与标准评级图中任一系列的图形相似，则可使用比较法评定。在任何情况下均可使用面积法和截点法。当被测材料为等轴晶粒时，则使用比较法最为简便，其精确度可满足生产检验的要求。如要求更高的精确度，则应使用面积法和截点法。对非等轴晶粒组织不能使用比较法。

不能以标准评级图为依据测定单个晶粒。因为标准评级图的构成考虑到截平面与晶粒三维排列关系，显示出晶粒从最小到最大排列分布所反映出有代表性的正态分布结果。所以不能用评级图来测定单个晶粒。

不能测定重度冷加工材的平均晶粒度。如有需要，对于部分再结晶合金和轻度的冷加工材料可视作非等轴晶组成。

1.2　评定原则

晶粒度的测定是金属材料测试的重要检验项目之一，它与金属材料的热加工工艺和金属材料的性能存在着十分密切的关系。因此，测定晶粒度有其重要的现实意义。

晶粒度的测定并不是一种十分精确的测量。因为金属组织是由不同尺寸和形状的三维晶粒堆集而成，即使它们的尺寸和形状都相同，通过该组织的任一截面（检验面）上分布的晶粒大小将是从最大值到零之间变化。因此，在检验面上不可能有绝对大小均匀的晶粒分布，也不可能有两个完全相同的检验面。其次，在考虑晶粒计数时，必须满足统计学条件。一般应用时，每一给定面积内应含有 100 颗晶粒以上。实际测定时，为便于计数，可降到 50 颗。因此，测定晶粒度时，必预选择恰当的放大倍数和测量面积。

晶粒度的测定应在每个试样检验面上选择 3 个或 3 个以上有代表性的现场进行。所谓“代表性”即指试样所有部分都对检验结果有所贡献，而不是带有假想地去选择平均晶粒度的视场。即测量必须是随机的，不能带有主观偏见。只有这样，测定结果的准确性和精确度才是有效的。最后，不同观察者的测量结果在预定的置信区间内有差异是允许的。

另外，这里所指的“晶粒”是指晶界范围内整个区域。在有孪晶的材料中。每个晶粒及其内部的孪晶带应视为一个晶粒。对于有亚晶结构的材料，当需测定亚晶粒的大小时，同样可用测定晶粒度的方法。

如有争议时，截点法是所有情况下仲裁的方法。

1.3　基本定义和符号

1）晶粒　是指经抛光和侵蚀的试样的一个检验面上所显示出的由大致带有曲线状的网状组织（晶界）所形成的闭合多边形颗粒。

2）奥氏体晶粒　指在室温下，用一定方法侵蚀后显示出的单相奥氏体，或与部分 δ 铁素体共存的奥氏体结构，或者是在一定温度和保温时间的热处理后奥氏体化所形成的晶粒。

3）铁素体晶粒　显示的晶粒为单相或两相组织（含部分珠光体），通常是由 $\gamma \rightarrow \alpha$ 转变时形成的（δ 铁素体钢除外）铁素体。

测定铁素体晶粒度通常是指碳的质量分数 ≤25% 的低碳钢；如果是部分珠光体和铁素体晶粒共存，则该部分也计入铁素体晶粒。

4）晶粒度级别指数

① 显微晶粒度级别指数 G。试样在放大 100 倍下，在 645.16 mm^2 面积内包含的晶粒数 n 与 G 有如下关系

$$n = 2^{G-1} \tag{7.14-1}$$

② 宏观晶粒度 G_M。试样在放大 1 倍下，645.16 mm^2 面积内包含的晶粒数 n 与 G_M 有如下关系

$$n = 2^{G_M} - 1 \tag{7.14-2}$$

5）截距　是指测量线穿过晶粒的线段。如果 N 是长度为 L 的测量线截交晶粒的平均数，则截距的平均值 l 可由下式求出

$$\bar{l} = \frac{N}{L} \tag{7.14-3}$$

6）截点　指测量线穿过晶粒交于晶界上的点。

2　晶粒的显示

2.1　取样

测定晶粒度用的试样应在交货状态的材料上截取。试样的数量及取样部位应按有关标准或技术文件规定。

切取试样应避开剪切、加热影响的区域。不能使用有改变晶粒结构的方法切取试样。

试样的尺寸一般为 ϕ10 ~ 12 mm 的圆形或 10 mm × 10 mm 的方形试块。

晶粒度测定用试样不允许进行重复热处理；渗碳处理用的钢材试样必须除去脱碳层及氧化层。

2.2　晶粒的显示方法

晶粒的显示是晶粒度测定的必要条件，晶粒显示的清晰程度直接影响到晶粒度测定的准确性和精确度。为此，对于不同材料或经不同冷、热处理的工件，必须选择不同的显示方法，以获得晶粒的清晰显示。

奥氏体钢实际晶粒度取决于原热处理状态。由于奥氏体出现孪晶会混淆晶粒计数，故显示晶粒形貌应采用适当的侵蚀剂，使孪晶显示尽量降到最低的程度。

（1）铁素体钢奥氏体晶粒度显示

钢在高温时获得的奥氏体晶粒大小将直接影响钢在冷却后的组织和性能，在研究钢的性能时，了解钢的奥氏体晶粒长大的倾向性有极其重要的意义。

由于金属材料化学成分的不同以及处理工艺的差别，要清晰地显示出铁素体钢中奥氏体的晶粒度，应采用不同的显示方法。表 7.14-1 列出经热处理后几种晶粒度显示方法，用以探究使用钢材的晶粒长大倾向，作为实际热处理的依据。

实际使用的钢材晶粒度测定方法，应用直接侵蚀法。



表 7.14-1 铁素体钢奥氏体晶粒度显示方法及适用范围

显示方法	方法提要	常用侵蚀剂	适用范围
渗碳法	渗碳试样热处理在930℃±10℃保温6 h，必须保证获得1 mm以上的渗碳层，渗碳剂必须保证在规定的时间内产生过共析层。试样以缓慢的速度炉冷至下临界温度以下，足以在渗碳层的过共析区的奥氏体晶界上析出渗碳体钢，试样冷却后切取新切面，经磨制和腐蚀，显示出过共析区奥氏体晶粒形貌	A. 硝酸乙醇溶液（3+97）～（4+96） B. 50 g/L苦味酸乙醇溶液 C. 沸腾的碱性苦味酸钠水溶液（2 g苦味酸，25 g氢氧化钠，100 mL水），侵蚀时间：10～20 min	含碳量 $\omega_C \leq$ 0.25%的碳素钢和合金钢，尤其是渗碳钢
网状铁素体法	对含碳量 $\omega_C \leq 0.35\%$ 钢的试样在900℃±10℃加热；含碳量 $\omega_C > 0.35\%$ 钢的试样在860℃±10℃加热，至少保温30 min，然后空冷或水冷。在此范围内碳含量较高的碳钢和碳含量（质量分数）超过0.40%的合金钢需调整冷却方法，以便在奥氏体晶界上析出清晰的铁素体网。在此种情况下，建议试样在硬化加热的温度保持必要时间后，将温度降至730℃±10℃，保温10 min，随后淬油或淬水。试样经抛光和侵蚀后，通过沿晶界分布的铁素体网显示奥氏体晶粒	A. 硝酸乙醇溶液（3+97）～（4+96） B. 50 $g \cdot L^{-1}$ 苦味酸乙醇溶液	含碳量 ω_C = 0.25%～0.60%的碳素钢和合金钢
氧化法	预抛磨试样，将抛磨面朝上置于炉中，除非另有规定，对 $\omega_C \leq 0.35\%$ 钢的试样在900℃±10℃加热；含碳量 $\omega_C > 0.35\%$ 钢的试样在860℃±10℃下加热，保温1 h，然后淬入冷水或盐水中。根据氧化情况，试样适当倾斜10°～15°进行研磨和抛光，尽可能完善显示出氧化层的奥氏体晶粒	A. 盐酸乙醇溶液（15+85） B. 1 g苦味酸、5 mL盐酸、100 mL乙醇溶液	含碳量 ω_C = 0.25%～0.60%的碳素钢和合金钢
直接淬硬法	含碳量 $\omega_C \leq 0.35\%$ 的试样置于900℃±10℃下加热；含碳量 $\omega_C > 0.35\%$ 的试样，置于860℃±10℃下加热，保温1 h后，以能产生完全淬硬的冷却速度进行淬火后，获得马氏体组织，经抛磨和侵蚀后，显示出完全淬硬为马氏体的原奥氏体晶粒形貌。腐蚀前可在230℃±10℃下回火15 min，以改善对比度	A. 饱和苦味酸水溶液加少量环氧乙烷聚合物 B. 100 mL饱和苦味酸溶液加0.1～0.15 g十二醇硫酸钠，加热至约30℃侵蚀10 min	含碳量 ω_C 通常在1.00%以下的碳素钢和合金钢
网状渗碳体法	在820℃±10℃加热，至少保温30 min，然后以足够缓慢的速度随炉冷却至低于临界温度以下，使奥氏体晶界上析出渗碳体。试样经磨制和侵蚀，通过沿奥氏体晶界析出的碳化物显示奥氏体晶粒	A. 硝酸乙醇溶液（3+97）～（4+96） B. 50 g/L苦味酸乙醇溶液	含碳量 ω_C > 1.00%的过共析钢
网状珠光体（托氏体）法	选取适当尺寸的棒状试样，进行不完全淬火，即将加热后的试样一端淬入冷水中冷却，这时试样中存在一个不完全淬硬的小区域，其奥氏体晶界将在少量细珠光体（团状托氏体）呈网状显示出原奥氏体晶粒形貌	A. 硝酸乙醇溶液（3+97）～（4+96） B. ω = 5%苦味酸乙醇溶液	共析钢
淬火回火法	将试样加热到930℃±10℃，保温3 h后淬火，再经200～250℃回火；试样经磨抛和侵蚀。利用原始奥氏体各晶粒的位相不同，各晶粒间马氏体被侵蚀的深浅各有差异，靠不同的衬度显示出原奥氏体晶粒的形貌	A. 1 g苦味酸+5 mL盐酸+100 mL乙醇溶液 B. 1 g氯化铁+1.5 mL盐酸+100 mL乙醇溶液	马氏体钢
直接侵蚀法	将试样磨、抛后，利用化学试剂的选择性侵蚀作用，使其抑止晶内组织的显示，而使奥氏体晶界首先侵蚀，以显示原奥氏体晶界的形貌。为提高清晰度，可适当加热进行擦蚀	25 mL饱和苦味酸水溶液加几滴海鸥洗涤剂，再加少量新洁尔灭（5+95）于60℃左右擦蚀	碳钢及低合金钢

（2）晶粒度的显示

1）碳的质量分数≤0.20%的结构钢，正火、退火后的铁素体晶粒度。常用硝酸乙醇溶液（3+97）～（4+96）侵蚀显示，侵蚀时间为15 s。

2）结构钢在淬火或调质状态下，用一般的侵蚀剂往往不能清晰地显示晶界。常在饱和苦味酸水溶液中加入少量洗涤剂及微量酸后。即能取得较为满意的结果。常用的侵蚀剂有：

① 100 mL饱和苦味酸水溶液+10 mL洗涤剂+6～10滴盐酸；

② 100 mL饱和苦味酸水溶液+10 mL洗涤剂+6滴硝酸；

③ 100 mL饱和苦味酸水溶液+10 mL洗涤剂+5 mL磷酸；

④ 100 mL饱和苦味酸水溶液+10 mL洗涤剂+6滴硝酸+1 g柠檬酸；

⑤ 10 g $FeCl_3$ + 15 mL HCl + 50 mL乙醇；

⑥ 50 g $FeCl_3$ 150 mL乙醇+100 mL水。

3）高速钢淬火晶粒度的测定，是高速钢淬火温度选择的依据。常用硝酸乙醇（3+97）～（4+96）溶液侵蚀来显示其奥氏体晶粒形貌。而高速钢淬火经多次回火后的原奥氏体晶粒显示，常用侵蚀剂有：

① 饱和苦味酸水溶液+浓硝酸+浓盐酸+乙醇（15+10+25+50）；

② 浓硝酸+浓盐酸+乙醇+海鸥洗涤剂（10+30+59.5+0.5）；

③ 饱和苦味酸水溶液+浓硝酸+浓盐酸+甲醇（20+



10+30+40)；

④ 奥氏体钢的晶粒度显示。对于稳定的奥氏体材料，可将试样作为阳极，于室温下在硝酸水溶液（2+3）~（9+1）中采用电压 1~1.5 V 进行电解侵蚀：奥氏体耐热钢可用 55 mL 饱和苦味酸水溶液 + 18 g 氯化高铁 + 30 mL 甘油进行侵蚀。

对于不稳定的奥氏体材料，可在 480~700℃的敏化温度加热，使碳化物沿晶界析出，采用适合于显示碳化物的侵蚀剂显示晶粒形貌。

其他金属及合金的晶粒度显示按有关技术标准或技术文件进行。

3　晶粒度的测试方法和评定标准

根据 GB/T 6394—2002《金属平均晶粒度测定法》的规定，晶粒度的测定有三种基本方法：比较法、面积法和截点法。

3.1　比较法

比较法适用于评定等轴晶粒的再结晶材料或铸态材料。它是通过与标准评级图进行对比来评定晶粒度的。标准评级图按 GB/T 6394—2002 规定，有 4 个系列图片：

1）系列图片Ⅰ　无孪晶晶粒（浅侵蚀），100 倍；
2）系列图片Ⅱ　有孪晶晶粒（浅侵蚀），100 倍；
3）系列图片Ⅲ　有孪晶晶粒（深反差侵蚀），75 倍；
4）系裂图片Ⅳ　钢中奥氏体晶粒（渗碳法），100 倍。

在使用比较法评定晶粒度时，通常选择与标准评级图片相同的放大倍数，通过显微镜投影图像或代表性视场的显微照片与相应的标准评级图片进行直接比较，选取与试样图像最接近的标准评级图级别，记录评定的结果。当晶粒形貌与标准评级图形貌完全相似时，评级误差最小。这里要注意的是，不同的材料应选择不同的标准系列图片。各种常用材料建议使用的标准系列图片，可参阅 GB/T 6394—2002 标准中有关的规定。

当晶粒度超出标准评级系列图片所包括范围或基准放大倍数（$M_b=100$）不能满足需要时，可采用其他放大倍数，这时可通过计算或查表换算求出相应的晶粒度级别。例如，若使用放大倍数 M 的晶粒显微图像与基准放大倍数 M_b 的标准评级系列图片进行比较，评出晶粒度级别指数 G'，则真实的显微晶粒度级别指数 G 可通过下式求出：

$$G=G'+Q \tag{7.14-4}$$

$$Q=6.6439\lg\frac{M}{M_b} \tag{7.14-5}$$

式中，Q 是选用放大倍数 M 的修正系数。用其他放大倍数评定的晶粒度级别与相应的显微晶粒度级别指数的对照见表 7.14-2。显然，公式计算和查表都有一定的误差。查表时晶粒度往往取整数。再者，使用比较法时，不同的观察者常会得出稍有差别的结果。只要它们都在使用方法的预定置信区间内，这完全是允许的。

表 7.14-2　显微晶粒度级别指数对照表

图像的放大倍数	与标准评级图编号等同图像的晶粒度级别									
	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
25	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5	6
50	-1	0	1	2	3	4	5	6	7	8
100	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
200	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
400	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
800	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16

在评定宏观晶粒度时，放大倍数为 1 倍。将试样晶粒图像与标准评级系列图片进行比较，评定结果以平均直径或宏观晶粒度级别指数 G_M 来表示。当晶粒较小时，可选用稍高的放大倍数 M 进行宏观晶粒度的评定，评出晶粒度级别 G'_M，然后通过式（7.14-6）求出宏观晶粒度级别指数 G_M

$$G_M=G_M'+Q_M \tag{7.14-6}$$

$$Q_M=6.6439\lg M \tag{7.14-7}$$

式中，Q_M 是放大倍数 M 的修正系数。

使用比较法时，如需复验，可改变放大倍数，以克服初验结果可能带有的主观偏见。

3.2　面积法

面积法是通过计算给定面积网格内的晶粒数 N 来测定晶粒度。

将已知面积（通常使用 5 000 mm^2）的圆形测量网格置于晶粒图形上，选用网格内至多能截获并不超过 100 个晶粒（建议 50 个晶粒为最佳）的放大倍数 M，然后计算完全落在测量网格内的晶粒数 $N_{内}$ 和被网格所切割的晶粒数 $N_{交}$，于是，该面积范围内的晶粒计算 N 为：

$$N=N_{内}+\frac{1}{2}N_{交}-1 \tag{7.14-8}$$

试样检测上的每平方毫米内晶粒数 n_a 的计算：通过测量网格内晶粒数 N 和观测用的放大倍数 M，可计算出实际试样面上（1×）的每平方毫米内晶粒数 n_a：

$$n_a=\frac{M^2N}{A} \tag{7.14-9}$$

式中，M 为所使用的放大倍数；N 为放大 M 倍时，使用面积为 A 的测量网格内晶粒计数；A 为所使用的测量网格面积，mm^2。

晶粒度级别数 G 的计算：

$$G=3.321928\lg n_a-2.954 \tag{7.14-10}$$

$$G=3.321928\lg\left(\frac{M^2N}{A}\right)-2.954 \tag{7.14-11}$$

测量视场的选择应是不带偏见地随机选择，不允许附加任何典型视场的选择，这才是真实有效。

3.3　截点法

截点法是通过计数给定长度的测量线段（或网格）与晶粒边界相交截点数 P 来测定晶粒度。

截点法比面积法简捷，此方法建议使用手动计数器，以防止计数的正常误差和消除预先估计过高或过低的偏见。

对于非均匀等轴晶粒的各种组织应使用截点法，对于非等轴晶粒度，截点法既可用于分别测定三个相互垂直方向的晶粒度，也可计算总体平均晶粒度。

截点法有直线截点法和圆截点法。圆截点法可不必过多地附加视场数，便能自动补偿偏离等轴晶而引起的误差。圆截点法克服了试验线段端部截点法不明显的毛病。圆截点法作为质量检测评估晶粒度的方法是比较合适的。

在运用截点法进行晶粒度测定时，观测面上晶界与测量网格的交点称为截点，而覆盖在一个晶粒上的测量线段的长度称为截距。试样检验面上晶粒截距的平均值$\bar{l}$为

$$\bar{l}=\frac{L}{MP}=\frac{1}{\bar{p}_1} \tag{7.14-12}$$

式中，L为所使用的测量线段（或网格）长度，mm；$\bar{l}$为试样检验面上（1×）晶粒截距的平均值。M为观测用的放大倍数；P为测量网格上的截点数；$\overline{p_1}$为试样检验面上每毫米内的平均截点数。

通过平均截距$\bar{l}$，可算出晶粒度级别指数G

$$G=(-6.643\,856\lg)-3.288 \tag{7.14-13}$$

或

$$G=6.643\,856\lg\left(\frac{MP}{L}\right)-3.288 \tag{7.14-14}$$

推荐使用500 mm测量网格，尺寸如图7.14-1。

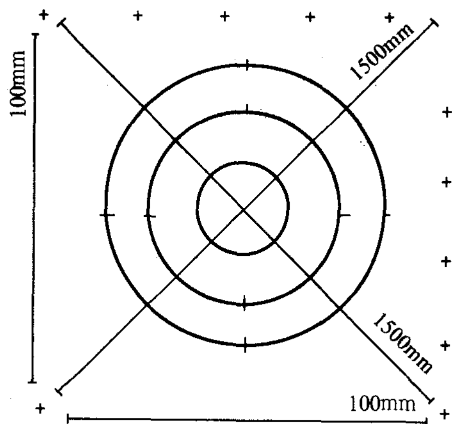


图7.14-1　截点法用的500 mm测量网格

直线总长：500 mm；周长总和：250 + 166.7 + 83.3 = 500.0 mm；
三个圆的直径分别：79.58 mm、53.05 mm、26.53 mm。

1）直线截点法　在晶粒图像上，采用一条或数条直线组成测量网格，选择适当的测量网格长度和放大倍数，以保证最少能截获约50个截点。根据测量网格的所截获的截点数来确定晶粒度。

计算截点时，测量线段终点不是截点不予计算。终点正好接触到晶界时，计为0.5个截点。测量线段与晶界相切时，计为1个截点。明显地与三个晶粒汇合点重合时，计为1.5个截点。在不规则晶粒形状下，测量线在同一晶粒边界不同部位产生的两个截点后有伸入形成新的截点，计算截点时，应包括新的截点。

为了获得合理的平均值。应任意选择3至5个视场进行测量。如果这一平均值的精度不满足要求时，应增加足够的附加视场。视场的选择应尽量广地分布在试样的检测面上。

对于明显的非等轴晶组织，如经中度加工过的材料，通过对试样三个主轴方向的平行线束来分别测量尺寸，以获得更多数据。通常使用纵向和横向部分。必要时也可使用法向。图7.14-1中任一条100 mm线段，可平行位移在同一图像中标记“+”处五次来使用。

2）单圆截点法　对于试样上不同位置晶粒度有明显差别的材料，应采用单圆截点法，在此情况下需要进行大量视场的测量。

使用的测量网格的圆可为任一周长，通常使用100 mm、200 mm和250 mm，也可使用图7.14-1所示的各个圆。

选择适当的放大倍数，以满足每个圆周产生35个左右截点。测量网格通过三个晶粒汇合点时，计为2个截点。

将所需要的几个圆周任意分布在尽可能大的检验面上，视场数的增加直至获得足够的计算精度。

3）三圆截点法　试验表明，每个试样截点计数达500时，常获得可靠的精确度，对测量数据进行X_2（Kai方）检验，结果表明截点计数服从正态分布，从而允许对测量值按正态分布的统计方法处理，对每次晶粒度测定结果可计算出置信区间。

测量网格由三个同心等距，总周长为500 mm的圆组成，如图7.14-1所示。将此网格用于测量任意选择的五个不同视场上，分别记录每次的截点数。然后计算出平均晶粒度和置信区间，如置信区间不合适，需增加视场数，直至置信区间满足要求为止。

选择适当的放大倍数，使三个圆的试验网格在每一视场上产生50～100个截点计数，目的是通过选择5个视场后可获得400～500个总截点计数，以满足合理的误差。

测量网格通过三个晶粒汇合点时截点计数为2个。

图7.14-2给出500 mm测量网格在不同放大倍数下，截点计数与与晶粒度级别数G的关系。

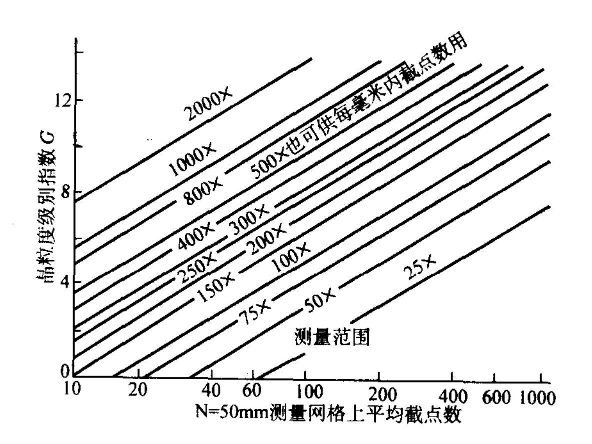


图7.14-2　用于500 mm测量网格的截点计数直接确定显微晶粒度级别指数图

3.4　非等轴晶试样的晶粒度

如晶粒形状因加工而改变，不再是等轴形状。对于矩形的棒材或板材晶粒度应在其纵向、横向及法向截面上进行测定，对于圆棒晶粒度应在纵向和横向截面上测定。如果等轴偏差不太大（3:1形状比），可在纵向试样面上使用圆形测量网格进行分析，如果使用直线取向测量网格进行测定，可使用三个主要截面的任意两个面上进行三个取向的测量。

1）面积法　当晶粒形状不是等轴而变长，运用面积法测定晶粒度方法是在三个主平面上进行晶粒计数，也就是测定纵向、横向及法向平面上放大1倍时每平方毫米内的平均晶粒数n_{al}、n_{at}、n_{ap}。然后计算出每平方毫米内的平均晶粒数n_a

$$\overline{n_a}=(\overline{n_{al}}\cdot\overline{n_{at}}\cdot\overline{n_{ap}})^{\frac{1}{3}} \tag{7.14-15}$$

通过n_a平均值计算晶粒度级别数G

$$G=3.321\,928\lg\overline{n}_a-2.954\,2 \tag{7.14-16}$$

2）截点法　要估计非等轴晶组织的晶粒度，可使用圆测量网格随机地放在三个主检面上进行。或使用直线段在3个或6个主要方向上2个或3个主检验面（见图7.14-3）进行截点计数。对于等轴形状偏离不太严重（≤3:1形状比）的晶粒度的测量使用圆测量网格在纵向面上进行测量是可接



受的。

非等轴晶组织的晶粒度可以通过每毫米内晶界截点数平均值$\overline{p_1}$来确定。

$$G = 6.643\,856 \lg \overline{p_1} - 3.288 \quad (7.14\text{-}17)$$

$\overline{p_1}$值可通过测定三个基本平面上的单位长度长的截点数计算：

$$\overline{p_1} = (\overline{p_{ll}} \cdot \overline{p_{lt}} \cdot \overline{p_{lp}})^{\frac{1}{3}} \quad (7.14\text{-}18)$$

利用$l = 1/p_1$关系，通过取向面上平行（0°）和垂直（90°）于变形方向的平均截距，可确定晶粒伸长率或各向异性AI：

$$AI = \frac{\overline{l_1}\ (0°)}{\overline{l_1}\ (90°)} \quad (7.14\text{-}19)$$

式中，$\overline{l_1}$（0°）为纵向面上，平行于变形方向上的平均截距；$\overline{l_1}$（90°）为纵向面上，垂直于变形方向上的平均截距。

三维晶粒的形状，可通过三个主基础面上的平均截距来确定。

$$\overline{l_1}\ (0°) : \overline{l_t}\ (90°) : \overline{l_p}\ (90°) \quad (7.14\text{-}20)$$

式中，$\overline{l_1}$（0°）为纵向面上平行变形方向的平均截距；$\overline{l_t}$（90°）为横向面上垂直变形方向的平均截距；$\overline{l_p}$（90°）为法向面上垂直变形方向的平均截距。

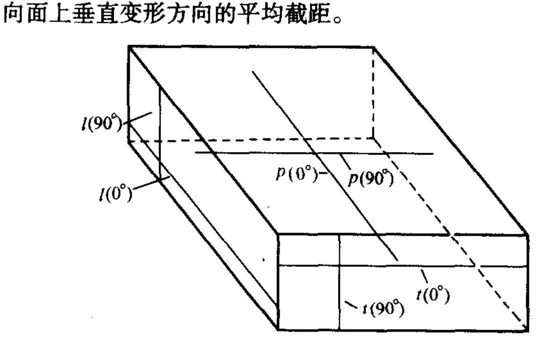


图 7.14-3　晶粒度测量中测量直线6种可能取向
l—纵向面；t—横向面；p—法向面

3.5　含两相或多相及组元试样的晶粒度

对于多相或多组元的晶粒度测定符合下述情况可依下述方法处理。

对少量的第二相的颗粒，不论是否是所希望的形貌，测定晶粒度时可忽略不计，也就是说当作为单相物质结构来处理，可使用面积和截点法测定其晶粒度，若无另有规定，其有效的平均晶粒度应视作为基体晶粒度。

1）比较法　对于大多工业生产检验，如果第二相（或组元）基本上与基体晶粒大小相同由岛状或片状组成，或者是第二相质点（晶粒）的数量少而尺寸又小的，并位于初生晶粒的晶界处，此时可使用比较法。

2）面积法　如果基体晶粒边界清晰可见，且第二相（组元）质点（晶粒）主要存在于基体晶粒之间而不在晶粒内时，可使用面积法进行晶粒度测定。选用的测量网格面积大小，应以只能覆盖基体晶粒为度，通过统计测量网格面积内晶粒数N来确定基体晶粒度。其有效平均晶粒度由每一基相的晶粒度来确定。

3）截点法　适用于面积法的限制条件同样适用于本截点法。此外，还应确定基相（α）的体积分数$V_{vα}$。然后使用单圆或三圆的测量网格，计数出测量网格与基体晶粒相交截的晶粒数$N_α$。按下述确定基相晶粒的平均截距：

$$\overline{l_α} = V_{vα}\frac{L}{MN_α} \quad (7.14\text{-}21)$$

式中，$V_{vα}$为基相（α）晶粒体积分数，可利用$V_{vα} = A_{Aα}$（基相晶粒面积分数）关系估计$V_{vα}$；L为测量网格长度，mm；M为放大倍数；$N_α$为测量网格与基相晶粒交截数。

利用下式计算出有效晶粒度：

$$G = (-6.643\,856 \lg \overline{l_α}) - 3.288 \quad (7.14\text{-}22)$$

式中，$\overline{l_α}$为基相（α）晶粒平均截距，mm。

4　晶粒度的数值表示

使用任何一种方法测量晶粒度，最初是以单位面积上的晶粒数（N_A）或单位长度上晶界截点数（P_L）来表示。这些数值使用往往不方便，因此，通常以晶粒平均直径（$\overline{d}$）、平均截距（$\overline{l}$）、晶粒平均截面积（$\overline{a}$）及晶粒度级别数（G）等量来表示。

因为晶粒度的各种数值表示都是由初测量值n_a和p_1通过对数或倒数关系而算出的。所以，要表示一组试样的晶粒度，不能简单地将各种晶粒度计算值进行平均。否则所得到的平均值将是试样中实际不存在的晶粒度，并且也不能进行各种晶粒度计算值的相互转换。如取样数量少，可取该组数值的中位数表示试样的晶粒度。如取样数量多，其测量值服从正态分布，可先求出n_a和p_1平均值后，再计算出晶粒度的各数值。

若试样中发现晶粒不均匀现象，经全面观察后，如属偶然或个别现象，可不予计算。如较为普遍，则应计算出不同级别晶粒在视场中各占面积百分比。若晶粒所占的面积不少于视场面积的90%，则只记录此一种晶粒的级别数。否则，应用不同级别数来表示该试样的晶粒度，其中第一个级别数代表占优势的晶粒的级别。

如有需要，对混合晶粒度评定时，可将混合各部分的晶粒分别按单峰分布评定平均晶粒度，并测定各部分的晶粒所占的百分比。如7级70%，2级30%。

任意取向、均匀、等轴晶粒的显微晶粒度和宏观晶粒度各数值关系见GB/T 6394—2002。

5　晶粒度测定结果的置信区间及相对误差的计算

晶粒度测量不可能是十分精确的测量。通过选取i个“代表性视场的测定而计算出晶粒度平均值，决不能将它看成固定可靠的晶粒度真实代表值。由于测量结果符合正态分布规律，应用统计学方法进行数据处理，可以用标准差为尺度，估计出所测定晶粒度平均值所在的置信区间（CI）。由于选取测量视场有限，样本小，所以采用t分布统计方法处理测量数据。使用95%置信区间（95% CI）表示测量结果有95%的概率落在指定的置信区间内。计算相对误差%RA，当%RA不大于10时，其测量结果视为有效。

在放大倍数M下，使用长度为L（mm）的测量网格，通过测量结果，计算出相应的晶粒度级别数G、95% CI及相对误差。

把同一测量网格使用在i个视场上，测量获得的截点数分别为：P_1、P_2、…、P_j…、P_i。

平均截点计数按下式计算：

$$\overline{P} = \sum_{j=1}^{i} P_j / i \quad (7.14\text{-}23)$$

截点计数的标准差按下式计算：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{i}(P_j - \overline{P})^2}{i-1}} \quad (7.14\text{-}24)$$



$\overline{P}$相应的平均晶粒度级别数 G 按下式计算：

$$G = 6.643\ 856\lg\left(\frac{M\overline{P}}{L}\right) - 3.288 \quad (7.14\text{-}25)$$

式中，$\overline{P}$为平均截点计数；M 为放大倍数；L 为测量网格长度，mm。

平均晶粒度 G 的相应的95%置信区间（95% CI）按下式计算：

$$95\%\ CI = 3.321\ 928\lg\left(\frac{\overline{P} + t\dfrac{S}{\sqrt{i}}}{\overline{P} - t\dfrac{S}{\sqrt{i}}}\right) \quad (7.14\text{-}26)$$

式中，$\overline{P}$为平均截点计数；S 为截点计数的标准；i 为视场数。t 根据选取视场数 i，按表 7.14-3 选取。

表 7.14-3

视场数 i	5	6	7	8	9	10	11	12
t 值	2.776	2.571	2.447	2.365	2.306	2.262	2.228	2.201
视场数 i	13	14	15	16	17	18	19	20
t 值	2.179	2.160	2.145	2.131	2.120	2.110	2.101	2.093

平均晶粒度的测量结果按下式计算：

$$G \pm 95\%\ CI \quad (7.14\text{-}27)$$

测量结果的相对误差（% RA）按下式计算：

$$\%\ RA = \frac{95\%\ CI}{G} \times 100\% \quad (7.14\text{-}28)$$

如果% RA 对此预期要求相差太大，应补增视场数后重新计算。对于大多数的一般应用，% RA 不大于 10%，测量结果视为有效的。

实例：

在 200 倍下观察，使用 500 mm 的测量网格在 5 个视场上获得截点数分别为：94、88、78、81、83。

用式（7.14-23）计算平均截点数：

$$\overline{P} = \sum_{j=1}^{i} P_j / i = (94 + 88 + 78 + 81 + 83)/5 = 84.80$$

用式（7.14-24）计算平均计数的标准：

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{i}(P_j - \overline{P})^2}{i-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{(94-84.80)^2 + (88+84.80)^2 + (78-84.80)^2 + (81-84.80)^2 + (83-84.80)^2}{5-1}}$$

$$= 6.30$$

用式（7.14-25）计算平均晶粒度级别数：

$$G = 6.643\ 856\ \lg\left(\frac{M\overline{P}}{L}\right) - 3.288$$

$$= 6.643\ 856\lg\left(\frac{200 \times 84.80}{500}\right) - 3.288 = 6.88$$

用式（7.14-26）计算测量结果的 95% CI：

$$95\%\ CI = 3.321\ 928\ \lg\left(\frac{\overline{P} + t\dfrac{S}{\sqrt{i}}}{\overline{P} - t\dfrac{S}{\sqrt{i}}}\right)$$

$$= 3.21\ 928\ \lg\left(\frac{84.8 + 2.776 \times 6.30/\sqrt{5}}{84.8 - 2.776 \times 6.30/\sqrt{5}}\right)$$

$$= 0.27$$

测量结果平均晶粒度的 95%置信区间表示为：

$$G \pm 95\%\ CI = 6.88 \pm 0.27$$

用式（7.14-28）计算测量误差的相对误差（% RA）：

$$\%\ RA = \frac{95\%\ CI}{G} \times 100\%$$

$$= \frac{0.27}{6.88} \times 100\%$$

$$= 3.92\%$$

该结果相对误差 3.92%（% RA）小于 10%，按常规认为是可接受的测量结果。

编写：陆　慧（上海材料研究所）

第 15 章　夹杂物的金相检验

鉴定钢中非金属夹杂物常用的方法有金相、岩相、电子探针、扫描电镜能谱分析以及 X 射线衍射法等。夹杂物的定量分析，常使用电解分离和化学分析方法。20 世纪 70 年代后出现了图像仪，它除可评级外还增添定量测试功能，可以测定夹杂物的面积、尺寸、分布、长度和变形夹杂物的长宽比等。但当夹杂物与金属基体的反差不大时，测试结果的准确度往往达不到要求，因此金相目测法目前仍无法被完全取代。夹杂物按变形程度可分三类：随着基体金属一同变形的夹杂物称为塑性夹杂物；不随着基体金属一同变形的夹杂物称为脆性夹杂物；介于两者之间的称为半塑性夹杂物。这种分类方法只适合于 MnS、Al_2O_3 和部分硅酸盐，因为夹杂物是否变形，不仅与其物理性质有关，而且与变形时的温度和压力有关。MnS 夹杂物在各种温度下均与钢基体的变形一致，但当压缩比 <6 时，硫化物变形率小于钢基体，其差别随压缩比的增加而增大。有的硫化物，如 ZrS、TiS 等均不随基体而变形；硅酸盐有多种情况，有塑性的，也有脆性的，即使同一种硅酸盐，也会随变形条件不同而异。

钢中非金属夹杂物的生成和长大同金属的组织一样，也存在成核与长大两个过程。形核分均匀形核和非均匀形核。均匀形核是指钢中含氧或钢液表面被氧化时，进入钢液中的氧首先与铝、钛、锆等这些强脱氧元素结合，生成大量的氧化物微粒，称为均匀成核。非均匀成核是指使用弱脱氧元素硅和锰脱氧的情况下生成氧化物，称为非均匀成核。

1　金相法鉴定夹杂物的优缺点

金相法鉴定夹杂物有明场法、暗场法、偏光法。每种鉴定方法都有其长处和短处，在具体鉴定某一夹杂物时，要取长补短，可能几种方法同时需要。

1.1　金相法鉴定夹杂物的优点

1）可以直接从试片上研究夹杂物，不必进行电解分离，因此夹杂物不受化学试剂腐蚀或电流的影响。这样就能研究夹杂物的原始状态。

2）操作过程较简便，所需时间较少，这对工厂试验部门十分适用。

3）金相法可从夹杂物的外形、以及金属变形后夹杂物外形的变化来判别其类型，还可确定夹杂物在金属中的分布位置。

4）用金相法可足够准确地确定金属中夹杂物的含量，并能按其类型判断在钢中的分布状况。

5）应用较高放大倍数及特殊照明方法可在金相显微镜下观察到一些微细夹杂物，而采用岩相或化学方法是难以观察到的。

6）根据夹杂物在金相显微镜下的形态。估计该夹杂物的性质和来源。

1.2　金相法鉴定夹杂物的缺点

1）金相法不能确定夹杂物的化学成分和某些物理性质。

2）用金相法只能定性鉴定特征已知的夹杂物类型，若无其他方法配合，对未知夹杂物则无法给予准确的鉴别。

3）对具有光学性质和化学性质相同而化学成分不同的夹杂物，用金相法观察往往会发生判断上的错误。

4）由于受金相显微镜分辨率的限制，对超微细的夹杂物看不见，或分不清。

2　夹杂物的化学性质

经明场、暗场和偏光观察夹杂物的光学性质之后，若为纯铁中的标准夹杂物，即可判断其类型。但钢中夹杂物由于受某些合金元素和非金属杂质元素的影响，往往发生光学性质的变化。如硅酸盐夹杂物在暗场中的颜色随合金元素的不同而异。当含硅高时透明无色；含铁高时为亮黄色；含锰量由低到高时，从红色变到绿色，然而其化学性质不变，均受 HF 水溶液侵蚀。金相夹杂物化学腐蚀方法，一般有两种。即自选试剂和标准试剂。标准试剂的使用条件和配方见表 7.15-1。

表 7.15-1　夹杂物的化学侵蚀剂配方条件

序号	侵蚀剂	侵蚀时间	配方
1	硝酸酒精溶液	10 s	10 mLHNO_3 + 100 mL 酒精
2	铬酸水溶液	5 ~ 10 min	10 g 铬酸溶于 100 mL 水溶液
3	碱性苦味酸水溶液	沸 5 ~ 10 min	25 gNaOH 溶于 75 mL 水加热至沸加 2 g 苦味酸再加水至
4	氯化锌饱和酒精溶液	10 min	$SnCl_2$ 加入酒精至饱和
5	盐酸酒精溶液	5 min	5 mL 盐酸溶于 100 mL 酒精
6	氢氟酸水溶液	5 min	42 mL 氢氟酸 + 100 mL 蒸馏水
7	三氯化铁酒精溶液	5 min	1 g 氯化铁溶于 100 mL 酒精
8	碱性高锰酸钾水溶液	沸 5 ~ 10 min	0.6 g 高锰酸钾 + 2 g 氢氧化钠 + 100 mL 蒸馏水
9	酸性高锰酸钾水溶液	沸 5 ~ 10 min	1 g 高锰酸钾 + 硫酸（1+9）100 mL

金相法在鉴定夹杂物时的作用如下。

1）变黑与受蚀的区别　ZrN 夹杂物受苦味酸钠侵蚀后会在原位上重现柠檬黄色方块。除了重新抛光外，还可利用显微镜的微调变动焦距或用暗场观察。如夹杂物已受蚀，会在暗场中发亮（原为不透明夹杂）；若变黑，则在暗场中仍为暗黑。另外，有的夹杂物很厚，例如 MnS·FeS，受 100 g/L 铬酸侵蚀后，表面受蚀面有残留，这时重复侵蚀一次，即可全侵蚀掉；如若无作用，可改用 $SnCl_2$ 饱和酒精溶液全部侵蚀掉。

2）区分光学性质相同而化学性质不同的夹杂物　如 MnS 与 FeO，先用 100 g/L 铬酸侵蚀，MnS 应全部侵蚀掉，若未蚀掉，可直接用饱和的 $SnCl_2$ 酒精溶液侵蚀，若蚀掉即可肯定为 FeS。

3）金相化学腐蚀区别复相夹杂物　为了测定复相中单个夹杂物的化学性质，除用电子探针和 X 射线粉末衍射法测其成分和类型外，还应用金相鉴定方法配合钢的冶炼。如 16MnR 钢中的复相夹杂物于金相观察时，明场为深灰色与浅

灰色两部组成的复相；暗场观察时，深灰块成透明血红色，浅灰基体的透明程度不同，透明处为黄红色；偏光观察时，深灰相异性红色，浅灰基体有同性和异性二种组成。金相化学侵蚀只需两步即可．首先用 $\omega=10\%CrO_3$ 侵蚀，浅灰基体被浊掉，再用 H_2SO（1+9）腐蚀，灰相全蚀掉，然而尚有少量浅灰块残留。经上述鉴定，明确了16Mn钢中加入混合稀土金属后出现的复相夹杂物为稀土硫化物与稀土氧化物的共晶夹杂物。其中浅色块为 Cr_2S_3 型稀土硫化物，深灰相为 Ce_2O_2S 稀土夹杂物：同时也明确了两者的光学性质和化学性质。

4）用化学侵蚀区别 A_1N 和 $A1_2O_3$　在金相中看到六边形的夹杂物与AlN相似，电子探针测出含有N、Al和O，唯一不同处是偏光下无色彩。经化学侵蚀后它不受标准试剂侵蚀，由此说明该夹杂物为 $A1_2O_3$。以上金相化学侵蚀夹杂物的方法，虽比较麻烦，但有其独到之处。尤其在无电子探针的情况下，对夹杂物的金相鉴定，采用金相观察与化学侵蚀相结合，对区分夹杂物的类型是十分有用的。

3　钢中夹杂物的分类

3.1　氧化夹杂物

铁及其合金中非金属元素O、N、S和P是形成非金属夹杂物的基本元素。如沸腾钢中的夹杂物，常与含O纯铁中的夹杂物相近，或者Fe-O与钢中元素Si、Mn等生成氧化物和硅酸盐。当钢加Al脱氧时则生成 $A1_2O_3$。早期研究钢中夹杂物形态首先以电解纯铁为原料，分别加入脱氧元素，然后研究脱氧生成的各类简单氧化物，以此作为标准夹杂物与钢中夹杂物对比。近年来有了电子探针及能谱仪，研究钢中夹杂物的组分和生成及夹杂物形态提供许多方便。

1）Fe-O系夹杂物　氧在纯铁中的溶解度随温度而变（见表7.15-2）。当温度降至室温时，氧在纯铁中的溶解度几乎为零，此时氧将以氧化铁的形式析出。从Fe—O二元系相图知道含氧的铁液在凝固过程中将发生以下三种反应：

包晶反应（1 430～1 435℃）铁液 + Fe_3O_4↔奥氏体

共晶反应（1 370～1 380℃）：铁液↔γFe + 奥氏体

共析反应（560～580℃）：奥氏体↔αFe + Fe_3O_4

奥氏体在高温时较稳定，但随温度降至480℃时发生分解：$4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe$

根据共析反应或奥氏体相变结果，纯铁中氧化物的类型应为 Fe_3O_4，但从电解纯铁、沸腾钢或精炼钢材中电解分离出来的夹杂物，经X射线粉末衍射鉴定为FeO，没有发现 Fe_3O_4 相的存在。究其原因，可能炼钢中难以达到平衡状态，使固态下的共析反应在冷速太快时不易发生，致使高温时较稳定的奥氏体中（FeO）保留下来。

表7.15-2　氧在纯铁中的溶解度

温度/℃	1 700	1 600	1 540	1 523	900	800	700
O质量分数/%	0.30	0.22	0.18	0.16	0.029	0.018	0.008

2）Fe-Mn-O系夹杂物　根据Mn-O平衡图得出，在含氧纯铁中加入Mn后是否生成夹杂物，要随加入Mn量而定，而加Mn量又随铁液中含氧量而异。在Fe-Mn-O系中，FeO同MnO生成连续固溶体，固溶体成分与温度有关。当温度由1 370℃增至1 875℃时，MnO的质量分数由2%增至100%即高温时FeO全部被Mn还原而生成MnO。此外，固溶体中MnO含量随Mn量增多而增加。

3）Fe-Si-O系夹杂物　纯铁液中加入Si后，氧在其中的溶解度将随加Si量而变。在Fe-Si-O系中夹杂物的类型与Si量的关系是：当 ω_{Si} 为 <0.1%时，夹杂物为硅酸铁；当 ω_{Si} >1%时得到纯 SiO_2。以电解纯铁（氧较高）和精炼钢材（氧较低）为原料，在高频炉中熔化后，分别加入 ω_{Si} = 0.01%～2%，试样分别用金相、岩相、X射线衍射和电子探针进行综合分析，得出的夹杂物类型见表7.15-3。

表7.15-3　不同Si含量的夹杂物类型

加入元素的质量分数/%		夹杂物类型
Si	0.01	FeO
Si	0.10	$SiO_2 + 2FeO \cdot SiO_2$
Si	≥0.65	SiO_2
Si-Ca	—	SiO_2 + 硅酸钙

4）Fe-Al-O系夹杂物　在含氧纯铁中加Al脱氧生成的夹杂物类型随加Al量而异。在炼钢温度和成分范围内的主要类型有 $FeO \cdot Al_2O_3$ 和 Al_2O_3。

当分别加入 ω_{Al} 为0.01%、0.05%、0.1%、0.25%和0.5%；及加入 ω_{Al} 为0.08%、1.73%、1.88%和2.69%以后。用金相、岩相、X射线衍射和电解分离以及夹杂物相组成定量分析等方法对夹杂物类型进行鉴定；其主要结果为：加 ω_{Al}2.5%后，电解铁中的全部氧均转化为 α-Al_2O_3；加Al量再高，生成两类 Al_2O_3，一类为 α-Al_2O_3，另一类为球状玻璃质的 Al_2O_3，。在GCr15钢的冶炼过程也曾发现个别球状 Al_2O_3。

由于精炼钢材的熔点低于1 500℃，在熔液中加入Al生成的 Al_2O_3 为球状 Al_2O_3。在含氧较低的原料中加入过量的Al能获得球状 Al_2O_3，由此说明炼钢过程也有条件生成球 Al_2O_3，只要对钢预脱氧后补加过量的Al，将有球状 Al_2O_3 生成。刚玉型 α-Al_2O_3 的在钢材中成串分布，对钢的性能危害较大，而球状 Al_2O_3 的危害程度要低于 α-Al_2O_3，。通过两者的比较试验，能确定各自对性能的影响，从而制订更加合理的脱氧工艺。

5）Fe-Cr-O系夹杂物　对Fe-Cr-O系夹杂物进行检验时看出含氧铁液中加Cr脱氧生成的非金属夹杂物类型与加Cr量有关。Fe-Cr-O系中加Cr量高时。会生成亚稳相 Cr_3O_4。日常钢中很难发现 Cr_3O_4 的存在。由于Cr是一种弱脱氧剂，Fe-Cr-O系中获得的非金属相只有三种：$FeO \cdot Cr_3O_4$、扭曲尖晶石和 Cr_2O_3。这三种夹杂物的共性是都具有高熔点，其形态呈三角形、梯形、五边形和六边形或聚集状。但从电解分离的夹杂物看，只有六边形和四边形，在规则的六边形中尚有等边三角形，有的在六边形的边上长出另一个相。

6）Fe-V-O和Fe-Ti-O系夹杂物　在炼钢工业中，V和Ti主要作为合金元素使用。在电解纯铁中加 ω_V 为0.5%～1.0%V时得到两种夹杂物，经X射线衍射鉴定为 $FeO \cdot V_2O_3$ 和 V_2O_3。$FeO \cdot V_2O_3$，它们属尖晶石型结构，金相观察到夹杂物为规则的方块。V_2O_3 属六方晶系，在偏光下有各向异性效应，所以金相观察易于区别。Ti除作为合金元素外，还用以使低合金钢的夹杂物球化，控制钢的晶粒度。另外，Ti还起到脱氧的作用。在加Ti脱氧试验中，用X射线衍射分析可以断定，加 ω_{Ti} 为0.1%时，试样的主要夹杂物相为FeO；加 ω_{Ti} = 0.5%～2.4%时，主要相均为 Ti_2O_3。除此以外还有TiO和 TiO_2，这些相用显微镜很难确定，如TiO在明场中也为金黄色，与TiN相同，又同属立方系。后经电子探针测定后，发现这些形状不规则的金黄色夹杂物同时含有氧和氮，可定为Ti（N，O）。至于 TiO_2 相，虽在金相观察中发现有呈球状而中心发红的夹杂物，具有金红石的特征，但由于数量少，X射线衍射线条弱，不能准确肯定。

7）Fe-Nb-O和Fe-Zr-O系夹杂物　Nb和Zr不作为脱氧



剂使用。在 Fe-Nb-O 系中可能生成的非金属相有 NbO_2、Nb_2O_5、$4FeO \cdot Nb_2O_5$、$FeO \cdot Nb_2O_5$ 和 $FeNbO_4$。试验以精炼钢材为原料，加 Nb 量 ω_{Nb} 为 1%～4%。当加 1%Nb 时，试样中除 FeO 外，开始出现棒状、细针状和小点状的氧化物。随加 Nb 量的增加，棒状变成粗成块状和十字花状。当加 Nb 量进一步增加时，块状变成不规则六边形，有的呈直边围成块状，同时也发现大量浅棕色小球。这些小圆球在暗场中微透明并有网状。在偏光中小圆球为各向同性，其上面的块状为各向异性。电解分离出来的小球用岩相显微镜观察，发现这些小球中心透明，四周不透明；在透射偏光中，小球有黑十字存在。在 $\omega_{Nb}>2\%$ 的试样中，发现有两类夹杂物。一类是灰紫色大块状，形状不规则，在暗场中透明呈红色，偏光下有明显的各向异性效应。这些光学特征与棒状和十字花状的夹杂物相同，但大块者在饱和 $SnCl_2$ 酒精溶液中被蚀掉，而其他夹杂物在 HF（1+4）水溶液中仍未受浊。X 射线衍射分析这两种试样，所得结果是 $\omega_{Nb}=0.5\%$者为 NbO_2，$\omega_{Nb}=1\%$ 者为 Nb_2O_5，未发现铌酸铁。但通过电子探针测试，加 Nb 试样中的大块夹杂物含铁。在 Fe-Nb-O 系相图上有三种铌酸铁；$FeNbO_4$、$FeO \cdot Nb_2O_5$ 和 $4FeO \cdot Nb_2O_5$。根据生成的氧化夹杂物，在含 Fe 氧化铌的最大可能性为 $FeO \cdot Nb_2O_5$。

在 Fe-Zr-O 系中，以电解铁为原料，分别加 $\omega_{Zr}=0.3\%$、0.6%和 1%。由于原料中含氧较高，加 Zr 量较少而未得到纯 ZrO_2 夹杂物，只有 FeO 中含 Zr 的夹杂物。这些夹杂物的光学性质与 FeO 相近。含 Zr 后，使 FeO 在岩相偏光中具有弱的异性效应。但在 Fe-Zr-S 系中却得到大量聚集分布的 ZrO_2。另外在纯 Ni 中加 $\omega_{Zr}=0.2\%$时，也得到大量 ZrO_2，但颗粒较 Fe 中的 ZrO_2 小得多。

3.2 硫化夹杂物

对硫化物夹杂种类的有关试验均以低氧 $\omega_O<0.01\%$纯 Fe 为原料，分别加入化学纯的 FeS，加入量均为 $\omega_{FeS}=1\%$ 后再分别加入不同量的合金元素 Mn、Cr、V、Al、Nb、Ti、Zr 和 Mo，配成硫化物标样。最后用金相、岩相、X 射线衍射和电解分离与化学分析测试夹杂物组成。各试样的试验结果分述如下。

1）Fe-Mn-S 系夹杂物　在炼钢温度和成分范围内，可直接使用 Fe-S 系二元相图，该相图指出 S 在 γ-Fe 中最大的固溶度质量分数为 $\omega_S=0.001\ 2\%$（650℃）～0.032 4%（900℃）。但在室温时，S 在 Fe 中几乎不溶解。在高温时溶于 Fe 液中的 S，将以 FeS 的形式析出。所以 Fe-S 系中的主要夹杂物为 FeS。当加入 Mn 后，夹杂物类型将有 FeS→（Fe，Mn）S→（MnFe）S→MnS 的变化，这个变化的最终产物视含 Mn 量多少而定。

2）Fe-Al-S 和 Fe-V-S 系夹杂物　在 Al-S 的化合物中，只有一种化学式 Al_2S_3，结构为六方系和四方系，颜色为黄橙。在钢中以夹杂物形式存在的 Al_2S_3 为灰色，在标准试剂中均可蚀掉。以低 O 纯 Fe 为原料，加入 $\omega_{FeS}=1\%$，再分别加入 $\omega_{Al}=0.2\%$、0.4%和 1%。在加 Al 量最高的试样中，除沿晶界分布的 FeS 外。还有一种浅棕色和中灰的小颗粒沿晶界呈共晶析出。在暗场中这些小颗粒不透明有亮边，在偏光中有异性效应。这些小颗粒与 MnS 不同，它们不受铬酸侵蚀，在碱性苦味酸钠溶液中被蚀掉。电解分离出的夹杂物成长条状，在岩相偏光中仍有异性效应；X 射线衍射结果与六方系的 Al_2S_3 符合较好。因 Al_2S_3 属六方系，故在偏光中有异性效应。

在 V-S 系化合物中存在多种相，如 VS、V_2S_3、V_3S_4、V_7S_8、、VS_4 以及几种非化学计量比的化合物。在金相明场中，硫化钒为灰色，只有在铬酸和碱性 $KMnO_4$ 试剂中变黑，在其他标准试剂中只增加衬度而无侵蚀作用。

3）Fe-Nb-S 和 Fe-Cr-S 系夹杂物　在 Nb-S 系中只有两种类型的夹杂物。一为高温型，>780℃时稳定，属正交晶系；另一种为低温型，<780℃时稳定，属六方系。两者的化学式均为 $Nb_{1-x}S$。钢中硫化铌夹杂物存在的形态均为灰色，在铬酸和碱性 $KMnO_4$ 中变黑，在其他标准试剂中均无作用。在纯 Fe 中加入 $\omega_{FeS}=1\%$后，再分别加入 $\omega_{Nb}=0.8\%$、1.5%和 3%，金相观察三种试样的夹杂物形态相近。对加 1.5%Nb 的试样鉴定，金相明场中观察硫化物均沿晶界分布，一种呈细小针状，一种呈板条状，大量富集于晶界。两种硫化物在明场中均呈黄红色，在暗场中针状者半透明，板条状不透明，偏光中板条状为各向同性而针状者为各向异性。X 射线衍射分析结果与 Nb（N，O）符合较好。从金相特征看，该试样夹杂物形态比较单一，可定为 Nb（S，N，O）。

在 Cr-S 系中目前已经肯定的相有 CrS、Cr_2S_3、Cr_3S_4 和 Cr_5S_6 四种。钢中存在的硫化铬夹杂物为 $Cr_2S_3 \cdot FeS$ 型，灰色，各向同性，碱性苦味酸钠中沸腾侵蚀 10 min 后被蚀掉。CrS 硫化物为绿灰色，该试样含 Cr 高达 ω_{Cr}30%。以含 $\omega_{Cr}=0.3\%\sim1.5\%$的硫化铬标样进行金相、岩相观察以及 X 射线衍射分析，其结果列于表 7.15-4。

表 7.15-4　Fe-Cr-S 系夹杂物的光学性质

加入物的质量分数/%	金相观察 500X			岩相观察 400X		X 射线衍射结果
	明场	暗场	偏光	透射光	偏光	
FeS（1.0） Cr（0.3）	中灰透红块状及不规则者聚集成堆	多数不透明，有的中间透红	多为各向同性。透红者各向异性	黑方块，有的透红	黑块各向同性，透红各向 异性	$FeS \cdot Cr_2S_3$ $FeO \cdot Cr_2S_3$
FeS（1.0） Cr（0.7）	灰黄色块状	不透明	多数同性，个别异性	黑块及黑色鸭蛋形	弱异性	Cr_5S_6
FeS（1.0） Cr（1.5）	灰褐色鸭蛋形，条状和近球状	不透明	条状同性，近状球状者弱异性	黑条状和花瓣形	弱异性	Cr_3S_4

在 Fe-Cr-S 系中，$\omega_{Cr}=0.3\%$的试样中夹杂物无单独的硫化铬出现。只有加 $\omega_{Cr}>0.7\%$时。才有硫化铬生成。X 射线衍射鉴定结果，试样中生成的硫化铬为 Cr_5S_6 和 Cr_3S_4。根据经验，钢中氧化物和氮化物夹杂均按化学计量比的形态出现，唯有硫化物夹杂物例外。

4）Fe-Zr-S 和 Fe-Ti-S 系夹杂物　在 Zr-S 系中存在的相有 ZrS、ZrS_2、Zr_3S_2 和 Zr_4S_3。在加 $\omega_{Zr}=1.5\%$和 3%时生成的硫化锆为高 Zr 的硫化物，它在金相明场中为淡棕色，多呈规则的六方形，有的呈角状；在暗场中不透明；在偏光中有明显的各向异性，转动载物台时，颜色由黄白→棕色→天蓝色。经化学侵蚀，在 HF-H_2O（1+4）中全部蚀掉。在蚀掉之前，如果在苦味酸钠中沸腾 10 min 后，表面变黑，抛光后

硫化锆恢复原状。由于 ZrS_2 和 Zr_3S_2 均属六方晶系，在偏光中都会出现异性效应，但两者密度相差较大，ZrS_2 的密度为 3.87 g/cm³，而 Zr_3S_2 为 5.25 g/cm³。

在 Ti-S 系化合物中，存在 9 种相。除了一种以外，都属六方晶系。在 Cr-Ni-Ti 不锈钢中存在 τ-TiS_2 型夹杂物。还存在一种细针状夹杂物，曾定为四相共晶（FeO·TiO_2，FeS·TiS_2）形式的夹杂物。这种共晶夹杂物在铬酸中变黑，在 HCl 酒精中被蚀掉。在 Fe-Ti-S 系中加 Ti 量 ω_{Ti} 分别为 0.3%、0.7%和 1.5%。金相显微镜观察到试样的硫化物形态相近，多为亮黄色针状及小点状，均沿晶分布；在暗场中不透明；偏光中亮黄色针状呈异性灰蓝色，小点为各向同性，电解分离后夹杂物多数为针状，少数形状不规则，岩相偏光中也有弱异性。经化学侵蚀说明这种针状夹杂物耐 7 种标准试剂的侵蚀，只在碱性 $KMnO_4$ 溶液中被蚀掉。夹杂物的粉末 X 射线衍射结果，得出试样中存在的主要夹杂物形态为 τ-TiS_2，还有 TiS。针状为 τ-TiS_2 型夹杂物，形状不规则者暂定为 TiS。

5）Fe-Mo-S 系夹杂物　金属 Mo 往往与晶界富集的杂质元素如 C、O、N、S 和 P 等有关。在钢中硫化钼的报道较少。试验是在 Fe-Mo-S 系中加入 Mo 量分别为 ω_{Mo} = 0.8%、1.5%和 3%。当加 ω_{Mo} = 3%时，试样很脆。在加 ω_{Mo} 为 0.8%和 1.5%的试样中，发现晶界上生成两种 MoS_2 硫化物。一种为颜色很淡的针状；一种为发亮的金黄色针状。两者在暗场中均不透明，但在偏光中有明显的异性效应。电解分离出来的夹杂物为黑色针状，在岩相偏光中有弱异性效应。

3.3　氮化夹杂物

N 在 α-Fe 中固溶度随温度而变化，当 Fe 液冷至 590℃时，N 在 α-Fe 中的固溶度为 ω_N = 0.115%。当冷至室温时，N 几乎不能固溶于 α-Fe 中，它以 Fe_4N、Fe_3N、Fe_2N 和 ε-Fe_3N-Fe_2N 等化合物的形式析出。当纯 Fe 中加入与 N 亲和力较强的元素如 Ti、Zr、Nb、V 等后，将分别析出相应的氮化物。

1）Fe-Ti-N 系夹杂物　TiN 夹杂物在明场下呈金黄色方块。电解分离出来的夹杂物形态有三种：一为褐色方块、深灰色方块、透明的黄色方块；在岩相偏光中深灰方块周围有异性效应，而内部仍为各向同性；内有层状条纹。岩相偏光中透明的黄色方块内部为各向同性而四周仍为异性。这些试样的电解夹杂物的 X 射线衍射结果，主要均为 TiN。在其他标样中获得大量聚集分布的金黄色夹杂，形状不规则，由于光学性质与 TiN 完全相同，只是 TiN 呈方块状，所以把这种不规则的金黄色夹杂物定为 TiO。

2）Fe-Zr-N 系夹杂物　ZrN 为柠檬黄色方块的特征。以低氧纯 Fe 为原料，在真空中熔化后通 N 气保持 5 min 后，分别加 ω_{Zr} = 0.6%和 3%。试样中出现两类夹杂物；一为柠檬黄色方块的 ZrN；另一种沿晶界分布，呈黄褐色细条状。电解分离后得到的夹杂物粉末经 X 射线衍射与 ZrC 接近。故可将黄褐色细条状夹杂物定为 ZrC。

3）Fe-B-N 系夹杂物　在纯的 Fe 液内加入氮气流中的 ω_B 为 0.5%和 1.0%，得到沿晶界分布的淡蓝色链状夹杂物和少量浅灰色方块夹杂物。经 X 射线衍射分析和电子探针分析，链状夹杂物定为 Fe_2B。浅灰方块夹杂物根据波谱定性扫描，只含 B 和 N，可定为 BN，但其量甚少。

4）Fe-V-N 和 Fe-Nb-N 系夹杂物　在含 V 的轴承钢中存在大量的 V（C，N）夹杂物，而纯的 VN 在一般结构钢中尚未发现。在含 ω_V = 0.5%和 2.5%的两组钢样中，含 0.5%的试样中未发现 VN 夹杂物。含 2.5%的试样中则发现大量黄灰色方块、条状和颗粒状夹杂物，在暗场中均不透明，在偏光中均为各向同性。经电解分离后进行 X 射线衍射分析，d（I/I_o）值与 VN 完全相同，多余的线条状夹杂物与 V_2O_3 的强线符合，由此说明试样中除有 VN 外，还有 V_2O_3 存在。

一般结构钢中不含 Nb。在某些不锈钢中加 Nb 后可生成 NbN。以低氧纯铁为原料，在氮气中溶化保持 5 min，分别加入 ω_{Nb} 为 0.6%和 2%制成两组试样。试样中的夹杂物均为土黄色，大部分呈颗粒状，少数方块聚集成不规则形状。在暗场中不透明，在偏光中各向同性。纯 NbN 为方块状，当含 O 后，由方块状变成不规则，但光学性质未变。

3.4　稀土夹杂物

稀土元素如 La、Ce、Y 等的生成自由能与强脱氧剂 Al 和 Ca 相当或更低。当钢中加入稀土后生成大量聚集分布的夹杂物，影响钢材质量。

1）Fe-Ce-O 系夹杂物　在 Fe-Ce-O 系中分别加入 ω_{Ce} = 0.2%、0.5%、0.8%、1.0%、2.0%和 2.5%，观察到在加 ω_{Ce} = 0.2%时，仍以 FeO 夹杂物为主。加 ω_{Ce} > 0.5%后 FeO 开始消失，试样中主要夹杂物为氧化铈。由于原料中含有微量 S，因此除生成氧化铈外，还有 Ce_2O_2S，这些夹杂物的光学性质和化学性质如下。

在加 ω_{Ce} = 0.5%时，金相观察到中灰色夹杂物，形状不规则，具有高熔点的特征，成聚集分布；在暗场中呈金黄带绿色；在偏光中有明显的异性效应。用 φ = 20% HF 水溶液进行化学侵蚀仍无作用。在岩相显微镜下观察，这些夹杂物呈透明金黄色，岩相偏光也有异性效应。X 射线衍射数据与标准卡片 CeO_2 和 Ce_2O_2S 符合得较好。在加 ω_{Ce} = 0.8%时，夹杂物在显微镜下呈浅灰色，暗场、偏光反应与含 ω_{Ce} 为 0.5%时相同，在 HF 水溶液（1+4）中全部蚀掉。X 射线衍射 d（I/I_o）与 Ce_2O_2S 完全符合。

2）Fe-La-O 系夹杂物　在加 ω_{La} = 2%的试样中得到 $LaFeO_3$ 型夹杂物，在明场中呈灰黄色，聚集分布，在暗场中呈透明杏红色；在偏光中弱异性，呈半透明红色。电解夹杂物粉末在透射光下不透明，具有很强的磁性，在岩相偏光中多数为各向同性，只有少数有异性效应，呈朱红色。这些粉末的 X 射线衍射线的 d 值与 $LaFeO_3$ 符合，但相对强度 I/I_o 不一致。由此可知试样夹杂物有 $LaFeO_3$，但非主相，可能属于 Fe-La-Al-O 系化合物。

3）Fe-Re-O 系夹杂物　在混合稀土金属中含有 La、Ce、Pr 和 Nd 四个主要元素，其中 La、Ce，含量最高。如 ReO_2 和 Re_2O_2S。在 Fe-Re-O 系中加入混合稀土金属的量，为 ω_{Re} 0.5% ~ 2.5%，所得稀土氧化物的类型为 ReO_2、Re_2O_2S、$ReFeO_3$ 等。当加稀土量太高时，出现 Fe-C 相，以及 Al_2O_3 坩埚受侵蚀后进入铁液中的 Al 与稀土复合成生 $ReAl_2O_3$ 型夹杂物。

4）Fe-Re-S 系夹杂物　混合稀土与硫结合生成的化合物，有 Re_2S_3、Re_3S_4 和 ReS 三种。钢中加入稀土后，可使原来的（Mn，Fe）S 转变成稀土硫化物。由于稀土与氧的亲和力大，所以常生成稀土硫氧化物，从而改变 MnS 的分布状态，减少夹杂物分布的方向性，使钢的横向性能得到改善。另外稀土硫化物的熔点较高，在钢中析出后以固体形式存在，而易于从钢液中排除，使钢液中的含 S 量降低。因此稀土兼备脱氧和脱硫的作用。以低氧纯铁为原料加入质量分数为 1.1%的 FeS 和 1.4%的 Re 为例，分析其夹杂物的形态。在明场下观察呈蛋黄和中灰色两种以及两者的共晶球状夹杂物；在暗场中均不透明，有亮边；在偏光中各向同性，有蛋黄色反光。电解分离出来的夹杂物在岩相显微镜观察有椭圆形黑球和透明球两种，在岩相偏光中仍为各向同性。金相化学侵蚀结果，蛋黄色相在 HCl 水溶液（5+95）中蚀掉，而中灰色相在 HF-H_2O（1+4）中仍无作用。X 射线衍射线与 Ce_2O_2S 标准卡片完全符合。中灰色相应为 Re_2O_2S 夹杂物，蛋黄色相应为 ReS 夹杂物，但其量甚少。

5）Fe-Fe-Si-O 系夹杂物　对加 ω_{Si} = 0.2% ~ 1.0%、加



稀土质量分数为 1.5%；加 ω_{Si} = 1%、加稀土质量分数为 0.1% ~ 1.0% 的两组稀土硅酸盐类夹杂物标样，分别用金相、岩相、X 射线衍射及电子探针分析进行鉴定。第一组由于加入稀土量较高，只有稀土氧化物；第二组试样有球状硅酸盐，按其光学性质和金相化学侵蚀结果，球状硅酸盐与玻璃质的 FeO·SiO_2 相近，球状中心为红色各向异性。夹杂物的成分分析该球状夹杂物含 ω = 30% ~ 50% 的稀上，故应为稀土硅酸盐夹杂物。

4　钢中非金属夹杂物的金相检验

利用光学金相方法鉴别非金属夹杂物时，要选择适当的、具有代表性的金相试样。金相试样的制备一般需要一定的程序：取样、机械装夹或镶嵌、磨光、抛光、清洗和侵蚀，其中每一步骤都各有许多方式，具体采用哪种方式均随材料的性质和试验的目的而定。在金相试样制备的整个过程中，每一个步骤都必须十分仔细，忽视任何一道工序，都会影响夹杂物显微分析结果的准确程度。

4.1　取样

非金属夹杂物的取样要有代表性，如果取样不合理，就有可能造成非金属夹杂物的漏检。取样时，若采用不适当的切割方式，就会在取样部位产生损伤或裂纹，这将给后面的工作带来严重的不良影响。切割试样应在良好的冷却条件下进行，严防试样烧伤，以便为下一步的试样制备提供一个完好的平面。在检查金属材料质量或评定非金属夹杂物的等级时，试样截取的部位及尺寸应按钢中非金属夹杂物评级标准中所规定的取样方法进行或技术协议中有关的规定进行。通常取样部位应沿钢材或零件的轧制或锻造方向通过中心切取试样；钢坯上切取的检验面应通过钢材（或钢坯）轴心的纵截面，其面积约为 200 mm^2（20 mm × 10 mm）。如图 7.15-3 所示。夹杂物的检验面应截取平行于轧制方向或形变方向的纵向截面，具体的选取原则可按 GB/T10561—2005 标准执行。

1）圆钢和方钢的取样方法：直径或边长大于 40 mm 的钢材（或钢坯），检验面位于钢材料外表面到中心的中间位置的部分截面，见图 7.15-1a。

2）直径或边长大于 25 mm、小于或等于 40 mm 的钢棒（或钢坯），检验面为通过直径的截面的一半（由试样中心到边缘），见图 7.15-1b。

直径或边长或等于 25 mm 的钢棒，检验面为通过直径的整个截面，其长度应保证得到约 200 mm^2 的检验面积，见图 7.15-1c。

3）厚度小于或等于 25 mm 的钢板：检验面位于宽度 1/4 处的全厚度截面，见图 7.15-1d。

4）厚度大于、小于或等于 50 mm 的钢板，检验面为位于宽度 1/4 和从钢板表面到中心的位置，检验面为钢板厚度的 1/2 截面，见图 7.15-1e。

5）厚度大于 50 mm 的钢板，检验面位于宽度和从钢板表面到中心之间的中心位置，检验面为钢板厚度的 1/4 截面见图 7.15-1f。

6）钢管的取样方法：当产品厚度、直径或壁厚较小时，则应从同一产品上截取足够数量的试样，以保证检验面积为 200 mm^2，并将试样视为一支试样；当取样数达 10 个长 10 mm 的试样作为一支试样时，检验面不足 200 mm^2 是允许的；钢管的取样方法，见图 7.15-1g。

7）其他钢材的取样方法、取样数量及部位：按相应的产品标准，或双方协议进行。试样应在冷却状态下。用机械方法切取。如用气割方法取样时，应完全去除热影响区。

8）如遇到断裂件或失效件时，夹杂物检验面的选取应垂直于断裂面，最好取在断口裂源处的截面试样，这样有助于获得更多的信息来判断零件破断的原因，有时还需在远离断裂处取夹杂物的截面试样，以供检验时比较。

9）如果要全面地了解钢中非金属夹杂物的形状、大小及分布特征，必须考虑材料或零件的加工变形情况。纵向（即平行于轧制或锻造方向）截取试样，可观察夹杂物变形后的形状、分布及鉴别夹杂物的属类并可分类评定夹杂物的等级。横向（即垂直于轧制或锻造方向）截取试样，可观察到夹杂物变形后的截面形状、大小及分布情况。通过纵向和横向的取样观察，可进一步全面了解非金属夹杂物的变形行为以及三维形貌特征。

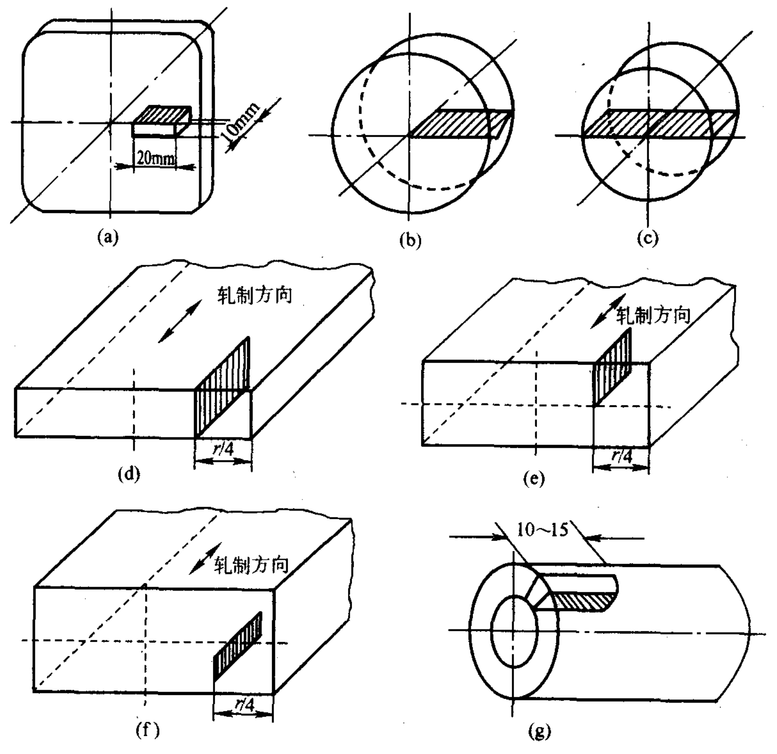


图 7.15-1　GB/T 10561—2005 标准规定的取样方法



4.2 试样制备

为保证检验面的平整。避免试样边缘出现圆角，可用夹具或镶嵌的办法加以保护。夹杂物试样应经过砂轮打平、粗磨、细磨（金相砂纸）；试样抛光时，注意防止夹杂物剥落、变形或抛光面被污染，可选用合适的抛光剂和抛光工艺，严格执行操作规范。在显微镜 100 倍下看到的是一个无划痕、无污物的镜面。

4.3 非金属夹杂物的显微评定方法

目前国内评定夹杂物等级都按 GB/T 10561—2005 规定的方法进行。该标准适用于经过延伸变形，其压缩比大于或等于 3 的轧制、锻造、冷拔等钢材中非金属夹杂物显微评定方法；标准规定夹杂物检验时采用的 ISO 评级图，检验方法的选取及结果表示和试验报告等。一般钢中非金属夹杂物采用与 GB/T 10561—2005 标准中的 ISO 评级图谱进行比较测定。GB/T 10561—2005 标准的附录 A 列出了 ISO 标准评级图谱，这些评级图片相当于 100 倍下纵向抛光面上的面积为 0.5 mm^2的正方形视场。根据夹杂物的形态，标准图谱分为 A、B、C、D、DS 五大类。

1）A 类（硫化物）　具有高延展性，有较宽范围形态比（长度/宽度）的单个灰色夹杂物，一般端部呈圆角。

2）B 类（氧化铝类）　大多数没有变形并带角的，形态比小（一般 < 3），黑色或带蓝色的颗粒，沿轧制方向排成一行（至少有 3 个颗粒）。

3）C 类（硅酸盐类）　具有高的延展性，有较宽范围形态比（一般≥3）的单个呈黑色或深灰色夹杂物，一般端部呈锐角。

4）D 类（球状氧化物类）　不变形，带角或圆形的，形态比小（一般 < 3），黑色或带蓝色的无规则分布的颗粒。

5）DS 类（单颗粒球状类）　圆形或近似圆形，直径≥13 μm的单颗粒夹杂物。

非传统类型夹杂物的评定也可通过将其形状与上述五类夹杂物进行比较，并注明其化学特征。例如：球状硫化物可作为 D 类夹杂物评定，但在试验报告中应加注一个下标（如：D_{sulf}表示；D_{cas} 表示球状硫化钙；D_{RES} 表示球状稀土硫化物；D_{Dup} 表示球状复相夹杂物，如硫化钙包裹着氧化铝。

沉淀相类夹杂物：如硼化物、碳化物、碳氮化合物或氮化物的评定，也可以根据它们的形态与上述五类夹杂物进行比较，并按上述的方法表示它们的化学特征。

在进行试验之前，可采用大于 100 倍的放大倍率对非传统类型夹杂物进行检验，以确定其化学特征。

每类夹杂物又根据非金属夹杂物颗粒宽度的不同分成两个系列，每个系列由表示夹杂物含量递增的六个级别图片组成。

附录 A 列出了每类夹杂物的评级图谱。

评级图片级别 i，从 0.5 级到 3 级，这些级别随着夹杂物的长度或串（条）状夹杂物的长度（A、B、C 类），或夹杂物的数量（D 类），或夹杂物的直径（DS 类）的增加而递增，具体划分界限见表 7.15-5。各类夹杂物的宽度划分界限见表 7.15-6。例如：图谱 A 类 $i = 2$ 表示在显微镜下观察的夹杂物的形态属于 A 类，而分布和数量属于第 2 级图片。

（1）夹杂物的评定方法

将抛光后未经侵蚀试样的检验面在显微镜下采用两种方法之一进行检验。投影法——将夹杂物图像投影到照相毛玻璃上，放大 100 倍，毛玻璃视场边长为 71 mm 的正方形，实际面积为0.5 mm^2。然后将正方形内的图像与标准评级图进行比较。

表 7.15-5　评级界限（最小值）

评级图级别 i	夹杂物类别				
	A 总长度 /μm	B 总长度 /μm	C 总长度 /μm	D 数量 /个	DS 直径 /μm
0.5	37	17	18	1	13
1	127	77	76	4	19
1.5	261	184	176	9	27
2	436	343	320	16	38
2.5	649	555	510	25	53
3	898 (< 1 181 =	822 (< 1 147)	746 (< 1 029 =	36 (< 49 =	76 (< 107)

注：以上 A、B 和 C 类夹杂物的总长度是按附录 D 给出的公式计算的，并取最接近的整数。

表 7.15-6　夹杂物的宽度

类别	细系		粗系	
	最小宽度 /μm	最大宽度 /μm	最小宽度 /μm	最小宽度 /μm
A		24	> 4	12
B	2	9	> 9	15
C	2	5	> 5	12
D	3	8	> 8	13

注：D 类夹杂物的最大尺寸定义为直径。

如果用目镜检验夹杂物，则应在显微镜上放置如图 7.15-2所示的网格，以使在图像上试验框内的面积为 0.5 mm^2。

（2）夹杂物的实际检验 A 法和 B 法的选取

1）实际检验 A 法　把抛光后未经侵蚀的试样置于显微镜下观察。对各类夹杂物，按粗系或细系记下，然后将最恶劣的视场与标准评级图比较，相符的即为该试样夹杂物的级别。

2）实际检验 B 法　应检验整个抛光面。试样每一视场同标准图片相对比，每类夹杂物按细系或粗系记下与检验视场最符合的级别数（标准图片旁边所示的级别数）。为了使检验费用降到最低，可以通过研究，减少检验视场数，并使之分布符合一定的方案，然后对试样做局部检验。但无论是视场数，还是这些视场的分布，均应事前协议商定。

3）A 法和 B 法的通则　将每一个观察的视场与标准评级图谱进行对比。如果一个视场处于两相邻标准图片之间时，应记录较低的一级。

对于个别的夹杂物和串（条）状夹杂物，如果其长度超过视场的边长（0.710 mm），或宽度或直径大于粗系最大值，则应当作超尺寸（长度、宽度或直径）夹杂物进行评定，并分别记录。但是这些应纳入该视场的评级。

为了提高实际测量（A、B、C 类夹杂物的长度，DS 类夹杂物的直径）及计数（D 类夹杂物）的再现性，可采用图 7.15-2 所示的透明网格或轮廓线，并使用表 7.15-5 和表 7.15-6 规定的评级界限以及有关评级图夹杂物形态的描述作为评级图片的说明。

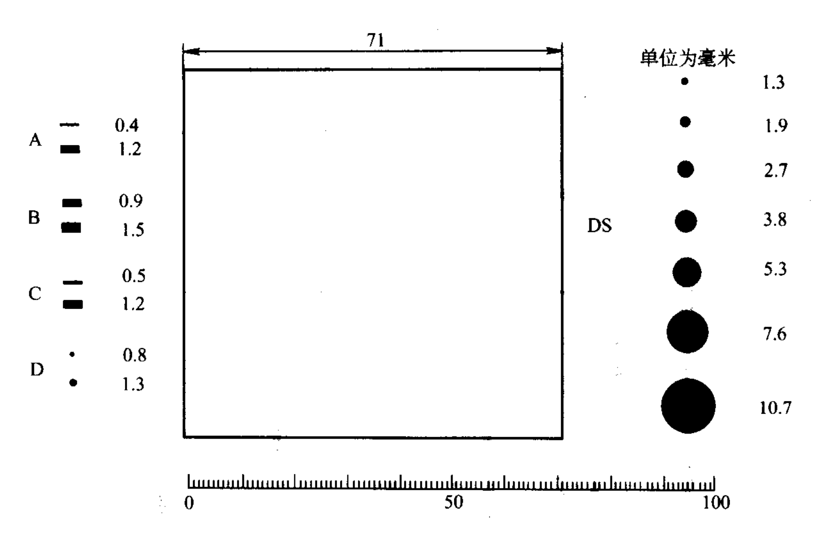


图 7.15-2　格子轮廓线或标线的测量网

非传统类型夹杂物按与其形态最接近的 A、B、C、D、DS 类夹杂物评定。将非传统类别夹杂物的长度、数量、宽度或直径与评级图片上每类夹杂物进行对比，或测量非传统类型夹杂物的总长度、数量、宽度或直径，使用表 7.15-5 和表 7.15-6 来选择与夹杂物含量相应的级别或宽度系列（细、粗或超尺寸），然后在表示该类夹杂物的符号后加注下标，以表示非传统类型夹杂物的特征，并在试验报告中注明下标的含义。

对于 A、B 和 C 类夹杂物，用 l_1 和 l_2 分别表示两个在或者不在一条直线上的夹杂物或串（条）状夹杂物的长度，如果两夹杂物之间的纵向距离 d 小于或等于 40 μm 且沿轧制方向的横向距离 s（夹杂物中心之间的距离）小于或等于 10 μm时，则应视为一条夹杂物或串（条）状夹杂物（见图 7.15-3）。

如果一个串（条）状夹杂物，内夹杂物的宽度不同，则应将该夹杂物的最大宽度视为该串（条）状夹杂物的宽度。

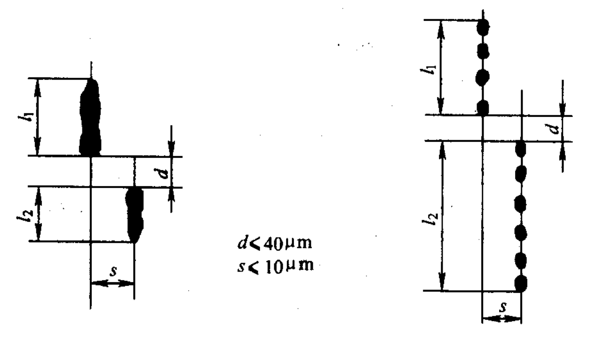


图 7.15-3　不在一条直线上的 A、B、C 类夹杂物评定方法

(3) 结果表示

应包括如下内容：①本标准号；②钢种及炉号；③产品的类型和尺寸；④取样方法及检验面部位；⑤选用的方法（标准评级图、观察方法、检验方法、结果表示方法）；⑥放大倍数；⑦观察的视场数或总检验面积；⑧各项检验结果（夹杂物或串条状夹杂物的尺寸超过标准评级图时应予以注明；⑨对非传统类型夹杂物所材用的下标说明。

1) 通则　除非在产品标准中已指明，检验结果可按下述方法表示。

用每个试样的级别以及在此基础上所得的每炉钢每类和每个宽度系列夹杂物的级别算术平均值来表示结果。这种方法与前面所述的方法结合使用。

2) A 法　表示与每类夹杂物和每个宽度系列夹杂物最恶劣视场相符合的级别。在每类夹杂物代号后再加上最恶劣视场的级别，用字母 e 表示出现粗系的夹杂物，s 表示出现超寸夹杂物。例如：A2，B1e，C3，D1，B2.5s，DS0.5。用于表示非传统类型的夹杂物下标应注明其含义。

3) B 法　表示给定观察视场数（N）中每类夹杂物及每个宽度系列夹杂物在给定级别上的视场总数。对于所给定的各类夹杂物的级别，可用所有视场的全套数据，按专门的方法来表示其结果，如根据双方协议规定总级别（i_{tot}）或平均级别（i_{moy}）。

例如：A 类夹杂物。

级别为 0.5 的视场数为 n_1；级别为 1 的视场数为 n_2；级别为 1.5 的视场数为 n_3；级别为 2 的视场数为 n_4；级别为 2.5 的视场数为 n_5；级别为 3 的视场数为 n_6。

则

$$i_{tot} = (n_1 \times 0.5) + (n_2 \times 1) + (n_3 \times 1.5) + (n_4 \times 2) + (n_5 \times 2.5) + (n_6 \times 3)$$

$$i_{moy} = i_{tot}/N$$

式中，N 为所观察视场的总数。

B 法的权重因素：采用每个级别的权重因素，以使按夹杂物的数量计算出总的纯洁度级别是可以的。也可以采用表 7.15-7 给出的权重因数。

表 7.15-7　夹杂物级别的权重因素

级别 i	权重因数 f_i
0.5	0.05
1	0.1
1.5	0.2
2	0.5
2.5	1
3	2

下列为计算钢纯洁度级别的公式 C_i：

$$C_i = \left[\sum_{i=0.5}^{3.0} f_i \times n_i\right] \frac{1\,000}{S}$$

式中，f_i 为权重因数；n_i 为 i 级别的视场数；s 为试样的总检验面积，mm^2。

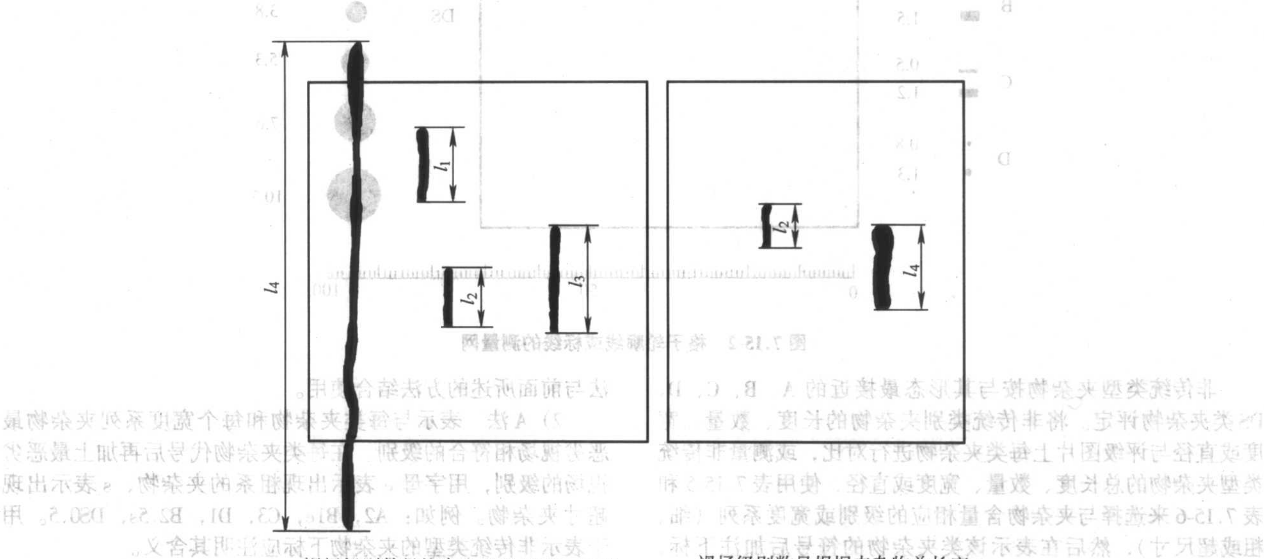
4) 超大尺寸夹杂物或串（条）状夹杂物的评定原则

如果夹杂物或串（条）状夹杂物仅长度超长，则对于方法B，将位于视场内夹杂物或串（条）状夹杂物，或对方法A，按0.710 mm计入同一视场中同类及同一宽度夹杂物的长度（图7.15-4a）。

如果夹杂物或串（条）状夹杂物的宽度或直径（D类夹杂物）超尺寸，则应计入该视场中粗系夹杂物评定结果（图7.15-4b）。

对于D类夹杂物，如果颗粒数大于49，级别数可按5.5中的公式计算。

对于直径大于0.107 mm的DS类夹杂物，级别数可按5.5中的公式计算。



视场级别数是按夹杂物总长度 L 评定，$L=0.71+l_1+l_2+l_3$，并单独指明夹杂物 l_4 超长

(a) 超长串（条）状夹杂物

视场级别数是根据夹杂物总长度 L，$L=l_1+l_2+l_3+l_4$，并单独指明夹杂物 l_4 超宽

(b) 宽度或直尺寸的夹杂物或串(条)状夹杂物

图7.15-4　超大尺寸夹杂物或串（条）状夹杂物的视场评定

5）评级图片与夹杂物测定值的关系　评级图片级别与夹杂物测定值的关系：下列公式可用于由夹杂物的测量值计算出夹杂物的级别数，或由夹杂物的级别数计算出夹杂物的测量值，例如：要测量评级图片级别在3以上夹杂物。

① 由夹杂物的测量值计算评级图片级别

A类硫化物，长度（L）用μm表示：

$\lg(i) = [0.5605\lg(L)] - 1.179$

B类氧化铝，长度（L）用μm表示：

$\lg(i) = [0.4626\lg(L)] - 0.871$

C类硅酸盐，长度（L）用μm表示：

$\lg(i) = [0.4807\lg(L)] - 0.904$

D类球状氧化物，每个视场中的数量（n）：

$\lg(i) = [0.5\lg(n)] - 0.30$

DS类单颗球状氧化物，直径（d）用μm表示：

$i = [3.311\lg(d)] - 1.179$

除DS类夹杂物以外，由反对数可获得 i 值。

② 由评级图片级别计算夹杂物的测量值

A类硫化物，长度（L）用μm表示：

$\lg(L) = [1.784\lg(i)] + 2.104$

B类氧化铝，长度（L）用μm表示：

$\lg(L) = [2.1616\lg(i)] + 1.884$

C类硅酸盐，长度（L）用μm表示：

$\lg(L) = [2.08\lg(i)] + 1.88$

D类球状氧化物，每个视场中的数量（n）：

$\lg(n) = [2\lg(i)] + 0.602$

DS类单颗粒球状氧化物，直径（d）用μm表示：

$\lg(d) = [0.302\lg(i) + 0.972$

测量值可由反对数获得。

以上线性回归公式，R^2 值均在0.9999以上。

5　非金属夹杂物类型的鉴别

金相法鉴别非金属夹杂是利用光学显微镜中的明场、暗场和偏光等照明条件下的夹杂物光学反应差异，以及在标准试剂中蚀刻后，夹杂物发生化学反应而出现的色差及侵蚀程度的不同，与典型夹杂物图片对比予以鉴别。现将钢中通常出现的四类夹杂物的特征简述如下。

1）硫化物　主要分硫化铁（FeS）和硫化锰（MnS），以及它们的共晶体等。由于硫化物的塑性较好，钢材经压力加工后，硫化物常沿钢材伸长的方向被拉长呈长条形或纺锤形（图7.15-5）。在明场下硫化铁呈淡黄色，硫化锰呈灰蓝色，而两者的共晶体为灰黄色，它们在暗场下一般不透明，但有明显的周界线，硫化锰稍透明呈灰绿色。在正交偏光下都不透明，转动载物台一周，硫化铁有4次明亮、4次消光，呈各向异性，硫化锰及其共晶体都为各向同性。

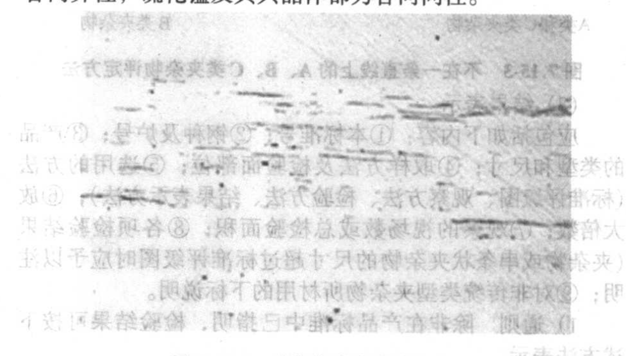


图7.15-5　硫化物类夹杂物　100×

2）氧化物　常见的氧化物有氧化亚铁（FeO）、氧化亚锰（MnO）、氧化铬（Cr_2O_3）、氧化铝（Al_2O_3）等，它们的



塑性一般较差。压力加工后，它们往往沿钢材压延伸长方向呈不规则的点状或细小碎块状聚集成带状分布。在明场下，它们多数呈灰色。在暗场下 FeO 不透明，沿周界有薄薄的亮带；MnO 透明呈绿宝石色；Cr_2O_3 不透明，有很薄一层绿色；Al_2O_3 透明，呈亮黄色。在偏光下，前两者为各向同性，而后者为各向异性。二氧化硅（SiO_2）也是常见的氧化物，明场下呈球状、深灰色（见图 7.15-6）；暗场下呈五色、透明；偏光下呈各向异性、透明，并呈黑十字现象。图 7.15-7 是经过压力加工后的氧化物呈串链状分布明场下的夹杂物形态。

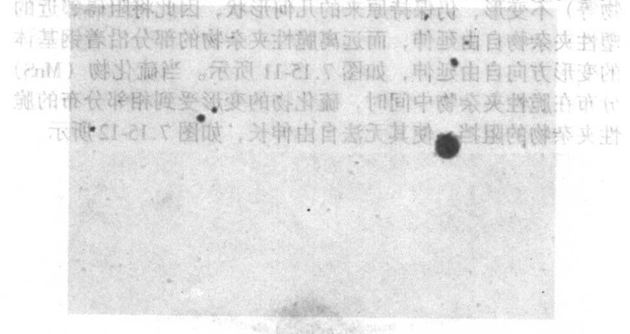


图 7.15-6　球状类氧化物　100×

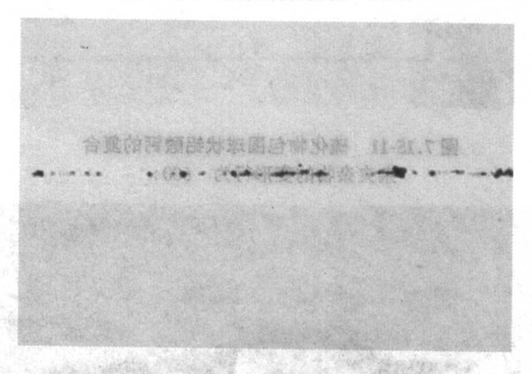


图 7.15-7　氧化铝类夹杂物　100×

3）硅酸盐夹杂物　常见的硅酸盐夹杂物有铁橄榄石（$2FeO \cdot SiO_2$）、锰橄榄石（$2MnO \cdot SiOz$）、复合铁锰硅酸盐（$nFe \cdot mMnO \cdot pSiO_2$）及硅酸铝，又称莫来石（$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$）等。这些夹杂物的塑性较差。明场下均呈暗灰色，带有环状反光和中心亮点；在暗场下，它们一般均透明，并带有不同的色彩；在偏光下，除多数铁锰硅酸盐表现出各向同性外，其余三者均为各向异性。图 7.15-8 为铁锰硅酸盐夹杂物在明场下的形态。

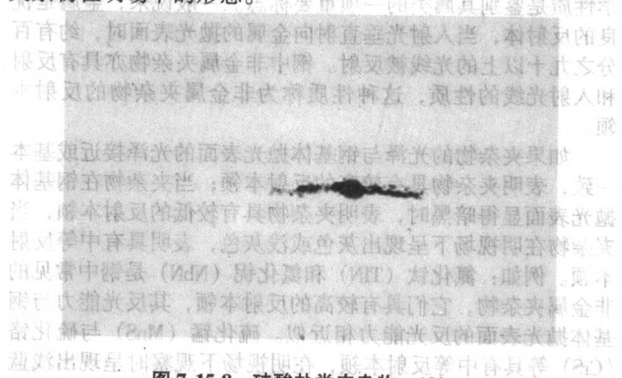


图 7.15-8　硅酸盐类夹杂物　100×

4）氮化物　氮化物主要为氮化钛（TiN），其塑性差，外形规则，常见为三角形、正方形、矩形、梯形等（图 7.15-9）。在明场下，氮化物呈金黄色；在暗场下，氮化物不透明；在偏光下，氮化物呈各向同性、不透明。氮化钒外形规则，明场下呈粉红的玫瑰色。其他性质均与 TiN 相同。此外，在结构钢中还常见到氰化钛［Ti（NC）］，其大部分性质与 TiN 相似，仅在明场下它的颜色随其含碳量增多，按玫瑰色→紫色→淡紫色顺序而变化。所示是 TiN 夹杂物在明场和暗场下的光学特征。

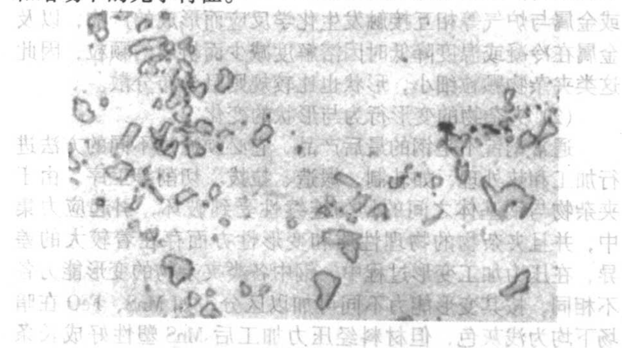


图 7.15-9　氮化钛夹杂物　500×

6　明视场下非金属夹杂物的特性

在明视场下可观察和研究各类非金属夹杂物的形状、大小、数量和分布，同时利用高倍观察（500～1 000 倍以上）可进一步研究夹杂物的显微细节、反射本领、色彩和变形行为，可为判断钢中非金属夹杂物的屑属类及来源提供重要的分析依据。

（1）大小、形状及分布

钢中非金属夹杂物的种类繁多，但按外形概括为具有几种代表性的特征。由于形成条件的不同，某些类型的夹杂物具有特殊的形状，如具有整形晶体的尖晶石类夹杂物 $FeO \cdot Cr_2O_3$、$FeO \cdot Al_2O_3$ 和 $MgO \cdot Al_2O_3$（块状）常呈方形、三角形和梯形等；铸态呈分散分布或沿晶界分布，硅酸盐呈球状；锻钢中的铝酸钙也呈球状。一般夹杂物的形状有以下几种。

1）规则的几何形状　如球形玻璃质夹杂物 SiO_2，长方形（TiN 或 ZrN），六边形（$FeO \cdot Cr_2O_3$），球形（FeO）和三角形。

2）不规则的形状　如卵形、边沿圆钝的角形（$FeO \cdot MnO$）、稀土夹杂物呈聚集分布。

3）延伸后的形状　如纺锤状、线状（MnS）。

4）沿晶界成颗粒状或片状　如晶界分布硫化物（图 7.15-10）MnS、FeS、及 FeO 与 $2FeO \cdot SiO_2$ 的共晶结构。

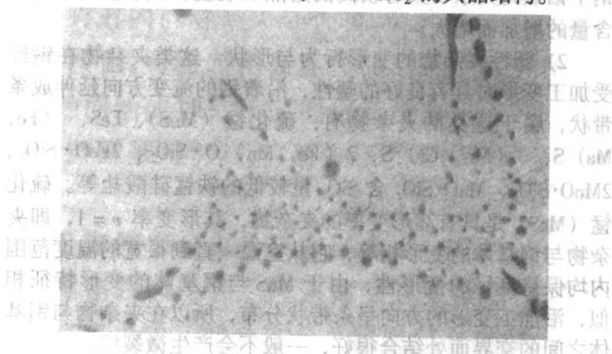


图 7.15-10　沿晶界分布的硫化物　500×

5）随着基体金属变形 Al_2O_3 成串链状，有时呈堆积状。通常看到的 α-Al_2O_3 是一种高熔点的夹杂物，它是在钢液凝固之前就呈固体颗粒析出，因此较难结合为大的颗粒，所以多数为颗粒细小的夹杂物，其形状常呈条状、片状或形状不规则的小颗粒，有些片状边角发圆并具有玻璃质的特征。另外，从分布特征来看，α-Al_2O_3 常以聚集成群的形式存在。

夹杂物按其来源可分为两大类，即外来夹杂物与内在夹杂物。外来夹杂物颗粒一般较粗大；内生夹杂物颗粒细小；内生与外来的复合夹杂物颗粒也较粗大，这类夹杂物经常以复合氧化物的形式存在，其特征是颗粒粗大、形状不规则，组成复杂且常以复相形式存在，分布无规律。内在夹杂物（固有夹杂物）是在冶炼或浇铸过程中，由金属内部各成分之间或金属与炉气等相互接触发生化学反应而形成的产物，以及金属在冷凝或温度降低时因溶解度减少而析出的颗粒，因此这类夹杂物颗粒细小，形状也比较规则且分布分散。

(2) 夹杂物的变形行为与形状的变化

通常钢锭不是钢的最后产品，它必须通过不同的方法进行加工和热处理，如轧制、锻造、拉拔、切削等工序。由于夹杂物与钢基体之间的均匀连续性受到破坏，引起应力集中，并且夹杂物的物理性质和变形性方面存在着较大的差异，在压力加工变形过程中，钢中各类夹杂物的变形能力各不相同，按其变形能力不同可加以区分，如 MnS、FeO 在暗场下均为浅灰色，但材料经压力加工后 MnS 塑性好成长条状，而 FeO 变形后成椭圆形，而铝酸盐不变形。故各类夹杂物在钢的加工变形中，按其变形能力可分为三类：脆性和塑性及半塑性。

1) 脆性夹杂物的变形行为与形状　多数双氧化物、氧化物和氮化物（如 $MgO.A1_2O_3$、$FeO\cdot A1_2O_3$、$MnO\cdot A1_2O_3$、$FeO\cdot V_2O_3$、$CaO\cdot A1_2O_3$、$CaO\cdot 2A1_2O_3$、$CaO\cdot 6A1_2O_3$、SiO_2、ZrO_2、Cr_2O_3、$A1_2O_3$、TiN、Ti（CN）、ZrN、Zr（CN）、VN、A1N 等）均属于脆性夹杂物。这些夹杂物在钢的正常热加工温度下始终保持极高的硬度，故在热加工过程中，夹杂物的形状和尺寸都不发生变化；但由于它们的性质甚脆，变形率低，在钢加工变形的过程中，夹杂物和钢基体之间变形性的显著差异，在夹杂物与钢基体的交界面处产生应力集中，导致微裂纹产生或夹杂物本身开裂。钢中的铝酸钙夹杂物，具有熔点高、硬度高的特点（其熔点和硬度随着 $A1_2O_3$ 量的增加而增高）。在钢的轧制过程中，与钢基体相比，铝酸钙夹杂物的变形量甚小，它们几乎不变形，当压力加工变形量增大时，铝酸钙被压碎并沿着加工变形方向呈串链状分布，因此在夹杂物与钢基体交界面处很容易引起应力集中，并导致显微裂纹的产生。故在夹杂物与钢基体交界面处沿着钢基体的塑性流变方向形成锥形裂纹，当变形量进一步加大时，由于在夹杂物与钢基体的交界面处增加了分力的剪切作用，导致脆性夹杂物破碎并沿着钢基体的变形方向呈串链状分布。钢中铝酸钙夹杂物具有较高的熔点和硬度，其硬度随 $A1_2O_3$ 含量的增加而增大。

2) 塑性夹杂物的变形行为与形状　这类夹杂物在钢经受加工变形时具有良好的塑性，沿着钢的流变方向延伸成条带状，属于这类的夹杂物有：硫化锰（MnS）、FeS、（Fe，Ma）S、（Mn，Cr）S、2（Fe，Mn）$O\cdot SiO_2$、$2FeO\cdot SiO_2$、$2MnO\cdot SiO_2$、$MnO\cdot SiO_2$ 含 SiO_2 量较低的铁锰硅酸盐等。硫化锰（MaS）是具有高形变率的夹杂物，其形变率 $v=1$，即夹杂物与钢基体的变形相等，它从室温一直到很宽的温度范围内均保持良好的变形性，由于 MnS 与钢基体的变形特征相似，沿加工变形的方向呈条带状分布，所以在夹杂物与钢基体之间的交界面处结合很好，一般不会产生微裂纹。

硅酸盐的变形特征是低温下变形率较低，而温度在 >800℃时，变形率急剧增高。对于含不同数量 SiO_2 的 Fe-Mn 硅酸盐，其变形率 v 随着 SiO_2 含量的增加而增高，在低于这个临界温度下变形时，硅酸盐不易变形，而在高于这个临界温度下变形时，硅酸盐发生塑性变形。在正常轧制温度条件下，硅酸盐夹杂物比其他氧化物具有较高的变形能力，当热加工的温度恰当时，经高温（1 000℃以上）加工变形之后，硅酸盐夹杂物呈条带形并且两端变得细而尖，沿着加工变形方向呈连续的条带状分布，表明其变形能力与钢基体的变形能力相近，超过硫化锰的变形能力。

3) 半塑性变形的夹杂物的变形行为与形状　半塑性变形的夹杂物一般指各种复合的铝硅酸盐夹杂物，当塑性夹杂物和脆性夹杂物共生在一起并同时又与其他脆性夹杂物相邻分布时；在加工变形过程中，作为塑性夹杂物的基体在热加工变形过程中产生塑性变形，随着钢基体的变形而延伸；但分布在基体中的脆性夹杂物（如铝酸钙、尖晶石型的双氧化物等）不变形，仍保持原来的几何形状，因此将阻碍邻近的塑性夹杂物自由延伸，而远离脆性夹杂物的部分沿着钢基体的变形方向自由延伸，如图 7.15-11 所示。当硫化物（MnS）分布在脆性夹杂物中间时，硫化物的变形受到相邻分布的脆性夹杂物的阻挡，使其无法自由伸长，如图 7.15-12 所示。

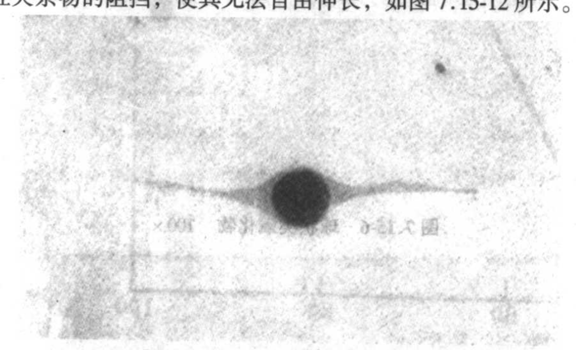


图 7.15-11　硫化物包围球状铝酸钙的复合杂夹杂物的变形行为　500×



图 7.15-12　硅酸盐包围硫化物的复合夹杂物的变形行为　500×

4) 夹杂物的反射本领与色彩　钢中非金属夹杂物的光学性质是鉴别其属类的一项重要标志。一般说来，金属是优良的反射体，当入射光垂直射向金属的抛光表面时，约有百分之九十以上的光线被反射。钢中非金属夹杂物亦具有反射和入射光线的性质，这种性质称为非金属夹杂物的反射本领。

如果夹杂物的光泽与钢基体抛光表面的光泽接近或基本一致，表明夹杂物具有较高的反射本领；当夹杂物在钢基体抛光表面显得暗黑时，表明夹杂物具有较低的反射本领，当夹杂物在明视场下呈现出灰色或浅灰色，表明具有中等反射本领。例如：氮化钛（TIN）和氮化铌（NbN）是钢中常见的非金属夹杂物，它们具有较高的反射本领，其反光能力与钢基体抛光表面的反光能力相近似。硫化锰（MnS）与硫化铬（CrS）等具有中等反射本领，在明视场下观察时呈现出浅蓝灰色和浅黄稍带灰色。硅酸盐和多数氧化物的反射本领都比较低，在明视场下观察时，呈现出暗黑或深灰色。

钢中非金属夹杂物的色彩与所有的物质一样，也具有双重性。当光线透过夹杂时，其中具有一定波长的光线，部分的被夹杂物所吸收，因此显露出夹杂物的内部色彩，故称之

为夹杂物的本来色彩（或固有色彩）。凡是具有颜色的物质，其颜色的显现都是这种选择性吸收的结果。因此，我们可以清楚地看到透明物质的固有色彩，也可以观察到薄层不透明物质的颜色。钢中非金属夹杂物虽然种类繁多，但每一种夹杂物都具有本身的固有色彩。在明视场中所观察到的夹杂物的表面色彩取决于这些被夹杂物折射出来的光线。例如：氮化钛、氮化铌在明视场中呈现橘黄色，氮化锆为柠檬黄色，氮化钒呈浅粉红色，而钒铁矿（$FeO\cdot V_2O_3$）则呈亮灰稍带玫瑰红色，硫化锰为浅蓝灰色，氧化铝、氮化铝呈紫灰色，硅酸盐多数为深灰色等。夹杂物色彩浅淡者，其反射本领必然较强，夹杂物的颜色愈深，其反射本领则愈弱。在明视场下观察时，除了硫化锰（MnS）呈浅蓝灰色以外，其他几种硫化物，如 FeS、TiS、CrS、VS、ZrS 等都具有特殊色彩，即呈淡黄色和亮黄色。在明视场下观察氮化物时，除氮化铝（AlN）为紫灰色外，其他几种常见的氮化物和碳氮化物，如 TiN、ZrN、VN、NbN、Ti（C、N）、Zr（C、N）、V（C、N）、Nb（C、N）等，都具有特殊的色彩，即呈橘黄色、柠檬黄色、淡玫瑰红色和亮黄色等。氧化物和硅酸盐夹杂物在明视场下均呈灰色或深灰色。

7　暗视场下非金属夹杂物的特性

暗视场照明不论在光程布置上，还是在照明的效果上都与明视场照明有明显的差别，由于光线的中心部分被物镜中环形光栏的黑色屏所遮挡，使光线不经过物镜，所以在目镜中只能观察到漆黑一片。暗视场照明的入射光束倾斜角度极大，使物镜的有效数值孔径随之增大，以此来提高显微镜的鉴别能力。因此，在暗视场下能够观察到在明视场中难以鉴别的细微的非金属夹杂物。

（1）暗视场中夹杂物的色彩

任何夹杂物都具有固有的色彩，在暗视场中，由于入射光线依靠物镜外围的环形聚光镜反射至试样的抛光表面，光线又被抛光表面以极大的倾斜角反射而不进入物镜，因此目镜中观察到的视场漆黑一片；如果试面上存有夹杂物时，会造成光线的漫反射，漫反射光如果通过物镜时，则有明亮的映像。如果夹杂物本身是透明或半透明且带有固有色彩，则光线透过夹杂物折射至金属与夹杂物的交界面处，被反射后再经过夹杂物本身射至物镜，所以在暗视场中能够准确地观察到各种夹杂物的本来色彩。必须强调指出：物镜的鉴别率愈高，放大倍数愈大，夹杂物的颜色也就愈真实，观察夹杂物的本来色彩是鉴别钢中非金属夹杂物的重要标识。例如：氧化亚铜 Cu_2O 与氧化铝（Al_2O_3），这两种夹杂物在明视场下观察均呈紫灰色，其形状及分布特征也颇为接近，难以鉴别。但在暗视场下观察其本来色彩却相差极为悬殊，其中氧化亚铜呈红宝石色彩，而氧化铝则呈透明的亮黄色，可以很容易地将在明视场下难以鉴别的两种夹杂物区分开来。不透明的非金属夹杂物在暗视场中呈暗黑色，甚至比钢基体还暗，有时在夹杂物的周围可看到明亮的相界。在较高倍率下观察，有时可以观察到不透明夹杂物极薄处的本来色彩。

（2）暗视场中夹杂物的透明度

在暗视场中，消除了试样抛光表面的影响，因此可将不同类型的非金属夹杂物以不同的明亮程度映衬于漆黑的视场之中，便于比较和鉴别。透明度是钢中非金属夹杂物的重要特性之一，对非金属夹杂物进行系统鉴别时，根据夹杂物透明程度的不同，可将非金属夹杂物粗略地分为透明和不透明两大类。这样在进行检验时，根据夹杂物透明与否便可从两大类中淘汰一种，因此缩小了分析范围，从而可粗略地判断夹杂物的属类。在透明的夹杂物中，根据其透明程度的差别又可细分为全透明和半透明两种。透明夹杂物在暗视场中发亮，整个夹杂物在漆黑的视场中呈现出完全透明的玻璃质的特征，如图 7.15-13 为完全透明的玻璃质氧化硅（SiO_2），它在暗视场中呈现出透明的亮黄色。不透明的夹杂物在暗视场中呈暗黑色，有时甚至比钢基体还暗，但光线由夹杂物折射至金属与夹杂物的交界面处之后，一部分光线又由交界面处反射出来，使得不透明的夹杂物常常呈现出明显发亮的相界轮廓，图 7.15-14 是 TiN 夹杂物在暗场中呈现的相界轮廓。介于完全透明与不透明之间的夹杂物称之为半透明夹杂物，为半透明的氧化亚锰（MnO），半透明的夹杂物仅仅在薄层处是透明的。

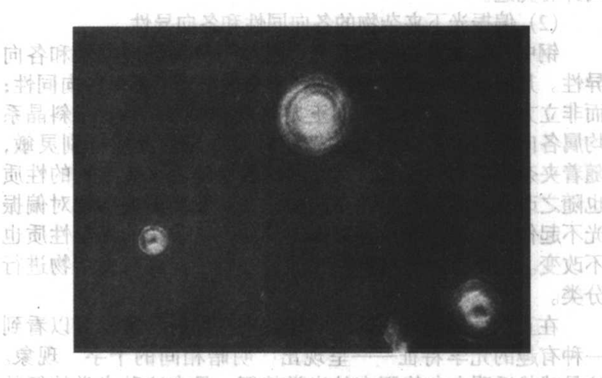


图 7.15-13　玻璃质氧化硅之暗场　500×

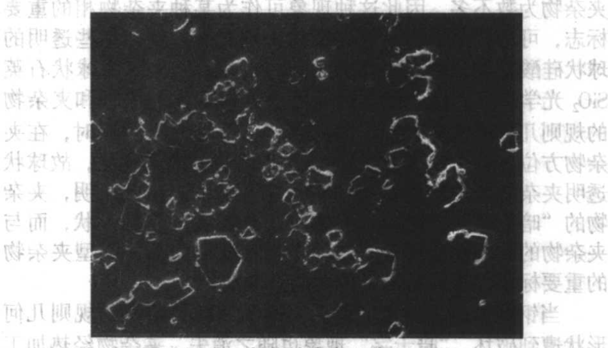


图 7.15-14　氮化钛夹杂之暗场　500×

8　夹杂物的偏振光观察

偏振光在用于金相研究，除了可以观察钢中非金属夹杂物的本来色彩和透明度外，还可以确定非金属夹杂物的各向同性和各向异性性质。并且只有在正交偏振光下才能显示出非金属夹杂物这一重要的光学特征。非金属夹杂物晶体结构的不同，光学性质也有所不同，按其光学性质对晶体可分为两大类，即均质体（各向同性）和非均质体（各向异性）。而这种性质在明视场或暗视场下无法测定，必须利用偏振光的特性才能确定夹杂物的各向同性和各向异性，因此偏振光观察是鉴别非金属夹杂物极为有效的方法，它可以观测夹杂物的本来色彩、透明度、各向同性和各向异性等光学性质。

（1）偏振光下的夹杂物透明度与本来色彩

在正交偏振光下观察非金属夹杂物的透明度和本来色彩的基本原理，与在暗视场下的原理相同。由于正交偏振光与暗视场一样，都消除了金相试样金属表面反射光的影响，所以在黑暗的背底上能够明显地观察到各类非金属夹杂物的透明度和本来色彩。例如：在明视场下观察绿铬矿（Cr_2O_3）和铬铁矿（$FeO\cdot Cr_2O_3$），其形状均为规则的几何形状，由于金属基体表面强烈反射光的混淆作用，看不到夹杂物本身的真实色彩，都呈紫灰色；其形状、大小、分布及色彩两相极为相似，难以识别。而在正交偏振光下观察，这两种极为相似的夹杂物却呈现出绝然不同的色彩，绿铬矿（Cr_2O_3）发出翠绿色的内反射，而铬铁矿（$FeO\cdot Cr_2O_3$）则发出暗红色的内反射，从两种夹杂物所具有的明显不同的本来色彩，可很容易



地将明视场下无法识别的两种夹杂物区分开来。又如：硫化锰与硫化锰——硫化铁的固溶体，这两种夹杂物的变形行为、颜色及显微硬度都很相似，在明视场下观察难以分辨，利用偏振光仔细观察其光学性质的差别，可以将两种相类似的硫化物区别开。硫化锰（MnS）的光学性质，在偏振光下呈现出各向同性的特征，并在薄处为透明的亮黄绿色。而当硫化锰（MnS）中含有Fe时，因为Fe和Mn是可以互溶的，随着MnS中Fe含量的增加，其透明度随之降低，即硫化锰→硫化铁（MnS→FeS）在偏振光下观察时，呈现出不透明的光学特征，周界有亮边。

（2）偏振光下夹杂物的各向同性和各向异性

钢中非金属夹杂物按其光学性质可分为各向同性和各向异性。凡属立方晶的夹杂物，在正交偏振光下都呈各向同性；而非立方晶系的夹杂物，如正方晶系、六方晶系、三斜晶系均属各向异性。各项异性夹杂物对偏振光的反应特别灵敏，随着夹杂物位向的改变，其光学性质也随着该夹杂物的性质也随之改变。而各向同性夹杂物，在一般况下夹杂物对偏振光不起作用，即使改变夹杂物的位向，夹杂物的光学性质也不改变。利用夹杂物对偏振光的这一特性，可对夹杂物进行分类。

在正交偏振光下观察透明球状夹杂物时，常常可以看到一种有趣的光学特征——呈现出“明暗相间的十字”现象。这是球状透明夹杂物固有的光学特征，具有这种光学特征的夹杂物为数不多，因此这种现象可作为某种夹杂物相的重要标志，可很容易地与其他夹杂物识别开来。例如某些透明的球状硅酸盐均具有这种特有的现象，图7.15-15为球状石英SiO_2光学特征。这种光学特征可根据偏振光的原理和夹杂物的规则几何形状来解释。因此在正交偏振光下观察时，在夹杂物方位角等于0°或90°的地方出现暗黑的消光现象，故球状透明夹杂物呈现出明显的“暗十字”特征。由此表明，夹杂物的“暗十字”现象的形成取决于透明夹杂物的形状，而与夹杂物的结晶性质无关。这种光学特征成为某一类型夹杂物的重要标识，很容易与其他夹杂物区别。

当钢经过压力加工变形后，透明球状夹杂物的规则几何形状遭到破坏，“暗十字”现象也随之消失。夹杂物经热加工后变成椭圆形，在偏振光下观察无“暗十字”现象出现。除此之外，在正交偏振光下观察透明玻璃质球状夹杂物时还有一种特殊的光学效应，即同心等色环，钢中非金属夹杂物具有这种光学特征的为数甚少，故此特征也可作为某种夹杂物的鉴别标识，“同心等色环”的形成是由直线偏振光射至玻璃质球状各向异性夹杂物时，使其直线偏振光变为椭圆偏振光，偏振光的椭圆度随玻璃质球状夹杂物与金属基体的表面交界处的不同部位而变，由于在夹杂物不同部位的线偏振光倾斜角不同，所以在夹杂物与基体交界面处反射出来的光线产生干涉作用引起反射光强度的变化，形成“同心等色环”。由此表明，只有玻璃质球状各向异性夹杂物才具有这一特殊的光学特征。

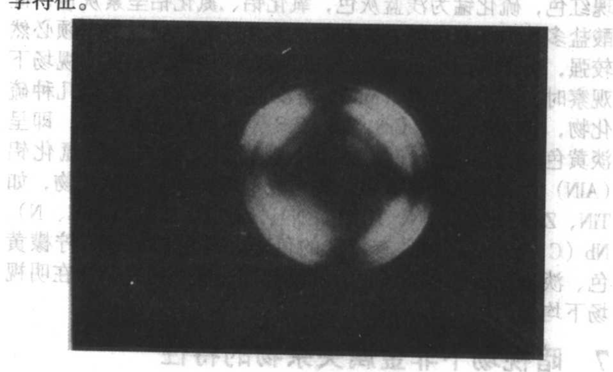


图7.15-15　球状氧化物的正交偏光特性　500×

（3）复合夹杂物的偏振光定性鉴别

钢中非金属夹杂物的类型不同，其光学性质也有所不同，在偏振光下观察各类夹杂物光学性质的差别，可以识别非金属复合夹杂物。复合夹杂物在明视场下观察均为灰色，只是深浅略有差别，无法判别这一复合夹杂物是由几种夹杂物组成。但在正交偏振光下观察时，可显示出复合夹杂物各个部位的光学特征；各部位的色彩和透明度都有明显的不同。复合夹杂物的基体为透明亮黄色，其光学性质与硅酸盐很相似，中间大块规则形状的夹杂物呈现出半透明的灰绿色，可能是铁的尖晶石夹杂物。复合夹杂物边缘浅灰色和浅蓝灰色相，在偏振光下不透明，其光学性质与含铁的氧化锰和硫化锰相符。根据在正交偏振光下观察复合夹杂物各部位光学性质的特征，初步可以认为该复合夹杂物是由硅酸盐、铁尖晶石、氧化锰和硫化锰组成。

编写：龚应时（上海材料研究所）



第16章 定量金相

定量金相是体视学应用于物理冶金学领域中形成的一门新兴学科，利用体视学现已建立数学模型和理论基础，推导出数学公式来研究三维显微组织中的组织形貌及其分布特征。从而建立合金成分、组织和性能间的定量关系，又称为体视金相学。

定量金相学是一门综合型的应用科学，主要包括三个方面的内容，定量金相学的基础理论研究、定量金相学的测试方法合设备仪器的研究、定量金相学的应用研究。

用于作定量测量时，显示显微组织图像的工具是多种多样的。通常使用光学显微镜、电子显微镜等。其中以光学显微镜的使用较为广泛，在显微镜下所看到显微组织特征是二维平面的，需要由二维平面推断到三维空间。因此可认为在金相磨面上所观察到的面是颗粒或晶粒；观察到的线是表面或晶面；观察到的点则为贯穿线。就几何性质而言，颗粒或晶粒都具有体积，而晶面具有面积，线则具有长度。对于真实的显微组织来说，这些特征的意义是很明确的。

定量测量的量必须具有统计意义。为了获得一个可靠的数据往往需要几百次甚至上千次的重复测量。用人的眼睛进行图像的测试工作既费时间又费精力，还会产生主观上的误差。目前已有各种性能优异的自动图像分析仪投入实际使用。它们可根据人们的要求选取若干数量的视场，并自动提取、处理、测量显微组织的各项参数。图像分析仪可以迅速而准确地进行有统计意义的计数和测量，随后又自动完成数据处理操作。体视学是图像分析仪的理论基础，体视学指出了可以进行计数测量的参数。自动图像分析仪是图像处理技术与体视学相结合的产物，它的应用使定量测量方法变得更为简便，可以很方便地测量出体视学中的基本参数。配以专用分析软件或程序，就可自动完成许多定量金相分析项目，大大地提高了测量的效率，数据的统计性和再现性也得到了保证。

1 定量体视学原理

(1) 定量金相的基本符号

定量金相分析中所涉及的量很多。为了避免所用符号发生混乱。国际体视学学会推荐了一组基本符号并规定了它们的用途。基本符号为 P = 点、S = 曲面面积、L = 线、A = 平面的面积、V = 体积、N = 个数。测量结果常用被测对象的量与测量用的量的比值来描述，且以带下标的符号表示。例如 N_A = 被测对象个数/测量用的面积，它表示单位的测量面积上被测对象的数目，其余符号可依次类推。国际体视学学会推荐的基本符号及其意义见表 7.16-1。

表 7.16-1 国际体视学学会推荐的基本符号及其定义

符号	单位	意义	统称
P	—	点要素或测量点数目	
P_P	—	点分数，即单位总测试点数中的点要素数	点分数
P_L	mm^{-1}	单位测量线长度上的交截点数	
P_A	mm^{-2}	单位测量面积上的点数	
P_V	mm^{-3}	单位测量体积上的点数	
L	mm	线要素或测量线的长度	
L_L	mm^0	单位测量线上被测对象的长度	线分数
L_A	mm^{-1}	单位测量面积上的线长度	
L_V	mm^{-2}	单位测量体积上的线长度	
A	mm^2	被测对象或测量的平面面积	
S	mm^2	表面面积或界面面积，通常专指曲面	
A_A	mm^0	单位测量面积内被测对象的面积	面积分数
S_V	mm^{-1}	单位测量体积内被测对象的表面面积	
V	mm^3	被测对象的体积要素或测量用的体积	
V_V	mm^0	被测对象在单位测量体积中所占的体积	体积分数
N	—	被测对象的数目	
N_L	mm^{-1}	单位测量线上被测对象的数目	线密度
N_A	mm^{-2}	单位测量面积内被测对象的数目	面密度
N_V	mm^{-3}	单位测量体积内被测对象的数目	体积密度
N_S	mm^{-2}	单位测量表面面积内被测对象的数目	
$\overline{L}$	mm	平均线截距 L_L/N_L	
$\overline{A}$	mm^2	平均截面面积 A_A/N_A	
$\overline{S}$	mm^2	平均颗粒表面面积 S_V/N_V	
$\overline{V}$	mm^3	平均颗粒体积 V_V/N_V	



(2) 定量金相的基本公式

定量金相分析中有些测量量是可以直接测量的，如 P_P、P_L、P_A、L_L、A_A 等；而有些量是不能直接测量的，如 V_V、S_V、L_V、P_V 等。但这些不能直接测量的量可借助于体视学的基本关系式找出它们与可直接测量量的关系，从而被计算出来，故称之为间接测量。

定量金相分析中常用的几个基本公式如下。

1) 被测对象在单位测量体积中所占 V_V 等于点分数 P_P，线分数 L_L 或面积分数 A_A

$$V_V = A_A = L_L = P_P \qquad (7.16\text{-}1)$$

2) 单位测量体积中被测对象的表面积 S_V 或单位测量面积上被测对象的线长度 L_A 均可由 P_L 求得

$$S_V = \frac{4}{\pi} L_A = 2P_L \qquad (7.16\text{-}2)$$

3) 单位测量体积中被测对象的线长度 L_V 可由 P_A 求得

$$L_V = 2P_A \qquad (7.16\text{-}3)$$

4) 单位测量体积中被测对象的点数 P_V 可通过 P_A、P_L 求得

$$P_V = 1/2 L_V S_V = 2 P_A P_L \qquad (7.16\text{-}4)$$

2 测量方法

定量测量方法有标准图片比较法、人工定量计数测量和图像分析仪测量等 。

2.1 标准图片比较法

用标准图片比较法通常用于评定晶粒度、夹杂物等级、碳化物偏析等级、铸铁中石墨形态和级别等。操作者在标准图片规定的放大倍数下，将光学显微镜视场中观察到的显微组织与标准图片相对照，估计出最接近的级别。该方法得到广泛应用是由于其简单易行。但是受测量者的工作经验、习惯方法、理解程度等因素的影响，同时精确度和再现性也较差。

2.2 人工定量计数测量

人工定量测量主要步骤：图像的输入、测量、计数、获得结果而做出报告。其关键步骤是对所需测量的对象进行计数。它是在以显微镜观察组织的基础上，将测量工具（点阵、测量线、直尺等）叠加到图像上，也可在显微镜的投影屏、闭路电视系统的监视器或金相照片上叠加测量工具。因而进行人工定量计数测量时须配备相应的测量附件或工具。

(1) 点计数法

P_P 的测量（点计数法）是人工定量计数测量法中最为简单，应用范围较广，测量精度较高。测量用点可以是单点，也可以是经特别设计的点阵或短测量线上的定点等。图 7.16-1 为点计数法测量用的测量网格。测量用点可以刻划在玻璃片上安置于显微镜目镜中，在显微镜下测量随机的测试面上的待测对象；也可把测量用点画在透明的纸或塑料薄膜上，将它放在金相照片或显微镜投影屏等上进行测量。

点计数法测量的主要参数有点分数 P_P、单位测量线上的点数 P_L、单位测量面积内的点数 P_A 等。应用体视学公式，可以计算合金组织的某些三维特征参数 V_V、S_V、L_V 等。

用点计数法进行人工测定时，通常需测量 25～100 次，这样测得的平均值偏差较小。

(2) 线分析法

线分析法 P_L 的测量，也称截线法，是最常用的测量方法之一，其所用的测量线可以是一组平行线。也可以是一组同心圆或给定长度的单根直线，见图 7.16-2。可以测量二维组织的特征参数有线分数 L_L、单位测量线上被测对象的数目 N_L、粒状第二相的平均截线长度 $\overline{L}_2$、平均间距 $\overline{t}$、平均自由程 $\overline{\lambda}$ 等。应用体视学公式，可以计算合金组织的某些三维特征参数 V_V、S_V 等。

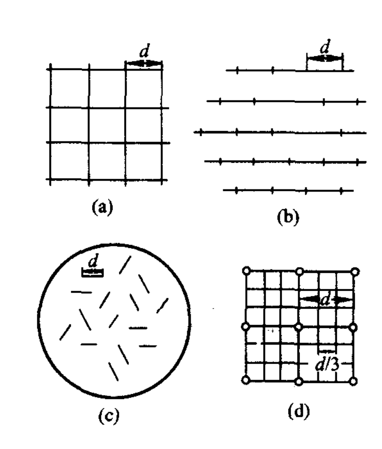


图 7.16-1 点计数法测量用的测量网格

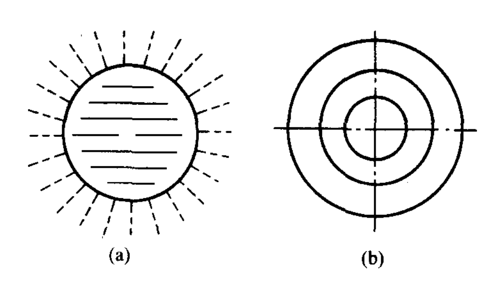


图 7.16-2 线分析法常用的测量线

(3) 面分析法

面分析法是指测量对象为组织的面积参数的方法，使用的测量网格是各种固定的方形框或圆形框，测量单位面积内待测组织的个数 N_A 或其面积分数 A_A 等。应用体视学公式，可以计算合金组织的某些三维特征参数 V_V、N_V 等。

1) 求积仪在显微组织的照片上求出每块待测相的面积 A_i，再把总测量面积内 A_T 的每块待测相的面积累加，即 $A_A = \dfrac{\sum A_i}{A_T}$。

2) 称量法，该法就是在显微组织图片上进行人工剪取待测相后称量获得其质量 A，它和相应的整张显微组织图片的质量 A_T 之比，即 $A_A = \dfrac{A}{A_T}$。

2.3 自动图像分析仪

用自动图像分析仪时，由于仪器对图像的灰度或色彩的感觉及对特征物的逻辑判断能力较人眼差，较人工定量计数测量步骤增加了图像处理步骤。所以自动图像分析仪测量步骤为：图像输入、图像处理、测量、计算、结果输出，其中“图像处理”步骤是自动图像分析仪的核心步骤即最重要的组成部分，它决定了自动图像分析仪的整体性能。

图像分析仪是目前定量金相检验中最现代化的仪器，它克服了金相法定量中的种种缺点，具有分析速度快，重复性、一致性好、精度高和功能全等优点，因此，目前图像分析仪在金相检验中得到比较广泛的应用。但是，在图像分析过程



中，金相试样的制作质量，抛光面的洁净度和操作人员的技术技能等因素都会对测试结果产生明显影响。

3 定量金相试样的选取和制备

3.1 取样

金属材料的合金组织在微观上总是不均匀的，定量金相参数的测量和计算是在任意截面的金相磨面上进行的，取样的过程必须具有随机性和统计性。为使定量金相测量的合金组织特征参数能真实地反映客观真值，选取的试样具有代表性，这是金相分析的基本要求。在定量金相测量时，除了很均匀的合金组织选取一个试样外，对于一般情况，最好选取3~5个试样，试样的位置最好是在具有代表性的部位，如端头、中心或1/2半径处等。若合金组织的不均匀性较大，则应增加测量试样的数量或对不均匀部位作特殊的测量和计算。对于表面处理的试样进行定量金相测量时，金相试样的选取应按相关检验标准要求进行。

假若合金组织具有方向性，则必须考虑金相试样的选取方位。一般选取互相垂直的两个试样作为金相试样磨面。用定量金相测量的组织特征参数也可以定量地描述合金组织的方向性。

定量金相试样选取的大小与普通金相分析相同，除非受到原材料或试验零件尺寸的限制。此外，在截取金相试样时，要避免因截割变形或加热引起内部组织发生变化，因为这不仅会给合金组织的定性分析造成判断错误，而且也会使定量金相测量的数据出现误差。

定量金相试样的选取与普通金相分析试样的选取原则和方法是相同的，定量金相试样的要求高于普通金相分析试样。为了使定量金相测量相计算的合金组织特征参数更加精确可靠，必须尽量减少各种因素带来的测量误差，注意金相试样选取的真实性和代表性，以及组织特征参数测量的随机性和统计性等。

3.2 试样制备

在进行合金显微组织的分析时，金相试样的制备、组织的显示是非常重要的。对于定量金相的测量和计算更是如此，因为对合金组织特征参数的定量测试，不仅是要辨认合金的组织是什么，而且还要对合金组织的数量、大小、形状和分布等进行参数测量。所以，对于显示合金组织必须准确可靠，特别是组织的轮廓线必须清晰均匀；否则将使测量数据产生误差。

特别应当指出，金相试样制备时的残留磨痕、抛光粉等的嵌入、某些组织的剥落、试样侵蚀深浅程度不均匀以及试样不平等因素，都会影响定量金相测量数据的准确性。当应用自动图像分析仪进行测量和计算时，上述因素的影响尤为突出，因为图像分析仪是利用合金组织图像的灰度差异辨认组织，整个测量和计算过程是自动地进行的，尽管各种自动图像分析仪不断改进，甚至采用了某些消除测量误差的方法和自动化程序，但是任何仪器对复杂合金组织的识别，特别是试样制备不当的判断，都远不及人类的智能。因此，金相试样制备不良带来的测量误差，经常成为自动图像分析仪测量误差中最重要的来源之一。

在定量金相的测量和计算过程中，金相试样的制备是很重要的，它与普通金相分析的制样过程基本相同，但要求应更高一些；除了要求显示合金中各种组织的特征和细节外，还要求各种组织显示的衬度分明，轮廓线清晰均匀，整个试样的平整度、洁净度、均匀性和重现性都要尽可能地好。但是，到目前为止，要很好地解决上述问题有一定困难，还没有统一的、简单而又优良的办法，因为对于各种各样的合金及其不同的处理状态，其组织是不同的，影响因素也很多。金相分析（包括定量金相参数测量）的首要任务是得到高质量的合金组织图像。在定量金相学中，一方面要研究适用于不同合金、不同状态的组织显示方法，例如彩色金相技术、真空镀膜法、恒电位腐蚀等技术的应用，另一方面也应致力于自动图像分析仪对合金组织的识别能力的研究。

3.3 视场选择

测量视场的选取原则和方法与试样的选取类似，一方面要考虑合金组织本身的微观不均匀性，即使是在同一个金相试样上，由于选取的测量视场不同，合金显微组织也存在一定的差异。因此，对于同一个金相试样，应选取有代表性的测量视场，如试样边缘位置、中心位置或其他指定位置等。另外，从数理统计的观点，测量视场应具有随机性和统计性，即每个测量视场的选取应是随机的，不应加人人为的或其他意外的（如金相试样制备不良）因素。测量视场的数目也应足够多，以减小测量数据的偶然误差。

定量金相测量视场的选取是合金组织特征参数测试的第一步。选取的测量视场太少，会使组织特征参数测量值的代表性和精确度不够；选取的试样和测量视场太多，会使得测量和计算工作太繁重，这也正是人工进行定量金相测星和计算的最大困难之一。现代化的自动图像分析仪的应用解决了这一问题。

定量测量首先确定放大倍数和测量视场数及其分布。提高放大倍数将缩小视场面积。如果放大数由100倍提高到200倍，相同的测量面积就需要测量多达4倍的视场数，放大倍数的选择就是要权衡组织的清晰度与视场面积之间的关系。

4 自动图像分析仪的应用

定量金相分析是使用图像测量技术测量金相图像得出定量化数据，从而评定组织级别的方法，使用图像分析软件进行定量金相分析也是脱胎与传统的金相测量，过去人们在金相分析中使用测量目镜进行测量，并设计了很多测量方法，最后使用公式计算处理最终结果。用人的眼睛进行图像的测试工作既费时间又费精力，还会产生主观上的误差。图像分析仪可以迅速而准确地进行有统计意义的计数和测量，随后又自动完成数据处理操作。体视学是图像分析仪的理论基础，体视学指出了可以进行计数测量的参数。自动图像分析仪是图像处理技术与体视学相结合的产物，它的应用使定量测量方法变得更为简便，可以很方便地测量出体视学中的基本参数。目前的自动图像分析仪对下列几种分析项目已能完全实现：金属平均晶粒度的测定；高速工具钢中碳化物颗粒尺寸、数量及分布的测定；可锻铸铁中石墨颗粒数量和分布测定；球墨铸铁中石墨球化率的测定；铸铁中珠光体、铁素体含量测定；钢中非金属夹杂含量的测定；金属材料中各相显微组织体积分数的测定；镀层厚度的测定；脱碳层、渗碳层等层深测定以及其他特定要求的金相定量分析。

使用图像分析软件进行金相分析，目前来讲还不能做到全自动的分析，原因在于数学建模的困难，因此，当前的图像分析软件的分析还是一种辅助手段，还需要有金相分析的专业技术人员进行操作。

4.1 图像分析仪测量步骤

1）图像获取　获取清晰真实的数字图像。

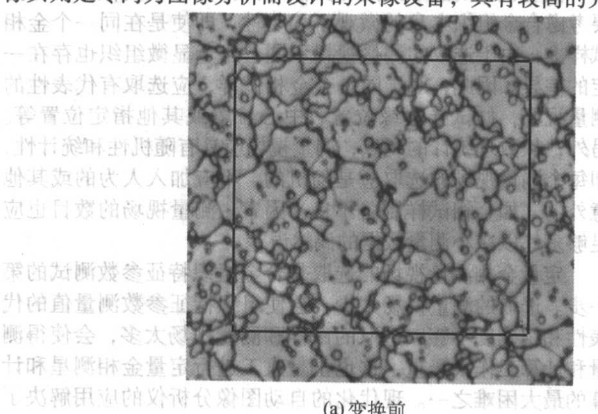
使用图像分析软件进行图像分析首先要获取计算机可以识别的数字图像，获取数字图像可以使用模拟摄像头、数字摄像头或数码相机。最佳的图像采集设备应该首选数字摄像头。

最初的图像分析软件大都使用模拟摄像头，但模拟摄像头的分辨率和图像质量都比较低，其效果常常不能令人满

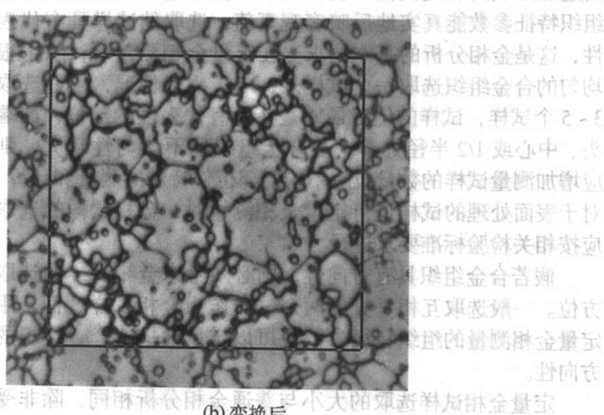


意。近年来，数字摄像头和数码相机的兴起以及价格的不断下降，给了用户更多的选择，数字摄像头和数码相机无论在分辨率上还是在成像质量上都远远高于模拟摄像头，但数码相机的分辨率往往不是真实分辨率，而是通过差值获得，而且数码相机是以大众应用为主要市场，其技术特点是针对色彩还原度和成像质量而设计的，而图像分析中更重视的是图像的真实性，另外对于带有光学变焦系统的数码相机在图像分析中只能用于定性的分析，而不能进行定量分析。数字摄像头则是专门为图像分析而设计的采像设备，具有较高的光学分辨率，最大限度地保留图像细节，特别是其超长的曝光时间使得其在微观分析中游刃有余。

2）图像处理　在图像分析中，分析的对象通常并不是图像的全部细节，而是某些特征，因此在图像分析中，首先要对图像进行增强处理，这就包括了增强对比度的灰度变换，消除噪声的平滑处理，消除光照阴影的均光校正等。其目的就是增强特征细节，便于特征的提取。图7.16-3为图像处理前后的变化情况。



(a) 变换前



(b) 变换后

图7.16-3　图像处理前后的变化

3）图像特征提取（二值分割）　对于测量对象进行特征提取，获取对象模板是进行定量测量的必要步骤。所谓获取对象模板就是使用设定阈值的方法把灰度图像变成二值图像，二值图像中，想要测量的对象是1，其余部分是0，即对象模板。

一般来讲，需要测量什么对象，就提取什么对象的模板。例如：测量晶粒度要提取晶界模板，测量夹杂物要提取夹杂物模板，测量相面积要提取待测相模板。

这一步骤是图像分析中非常重要的一步，对象模板提取的好坏直接决定最终测量的准确与否。

图像二值分割一般使用设定灰度阈值的方法，通过比较对象和图像其他部分灰度的差异提取出图像中的特征对象。在二值分割的操作对话框中有灰度直方图，对于两相结构的金相图，其直方图具有明显的双峰结构，把灰度阈值设定在两个峰值间的谷底处，即可准确地分割图像，而对于其他一些不具有明显双峰结构直方图的图像，可以一边调整阈值，一边观察图像上模板的变化，从而得到合适的分割结果。

通过二值分割可以获取测量对象的模板，但这个模板可能并不完善，例如晶粒度分析的图像中，提取晶界特征，一般晶界与晶粒具有明显的灰度差，很容易提取，但是有时无法获得完好的晶界，可能有晶界不连续现象，或者有些材料制样过程很难获得质量很好的晶界，或存在孪晶，等等因素都会造成无法获得完善的晶界模板。针对这种情况，一般图像分析软件会提供模板编辑功能，可以通过手工修改获取完善的模板。

4）标尺测量　在使用图像分析软件进行金相分析时，有一个很重要的参数设定，那就是设定标尺。标尺广义地说就是一个比例尺，由于数字图像是离散化的信息，图像分析软件进行计算时也是以像素为单位进行的，而像素本身不包含其代表的物理空间尺度信息，因此对于任何一套图像分析系统，都有必要进行标定，以确定该系统本身的变换比例，即确定数字图像的每个像素代表多大的真实尺寸，数字图像的长、宽是多少，从而在定量计算中获得真实的尺度数据。

另外离散信息的显示大小与显示设备的像素大小密切相关，如果想要把数字图像以真实的倍率显示或输出，必须有标尺信息。

5）测量、计算、结果输出　将经过处理后的图像在定量分析软件中进行相应的视场测量或特征物测量，计算结果，最后输出结果。

4.2　图像分析软件对于金相分析的意义

图像分析软件可以说是给金相分析工作提供了一个全新的精度更高的工作平台。在图像分析软件中，目前各种专用的分析方法都是从传统的金相分析方法中得来的，同时一些利用图像分析软件特点的分析方法也在进一步研究中，相信不久的将来，会有更多更好的图像分析方法应用在金相分析中，图像分析软件给金相分析带来的是一个工作方式的革命。

编写：杨　力（上海材料研究所）



参考文献

1 郭可信．金相学史话（4）：合金钢的早期发展．材料科学与工程，2001，19（2）：2～8
2 徐祖耀．金相检验与相变研究及应用．理化检验－物理分册，1994，30（5）：2～6
3 姚鸿年．金相实验技术的现状及其发展．理化检验－物理分册，1994，30（5）：7～10
4 尹立新，郭雁行，刘晓岚．图像分析仪在金相检验中的应用．物理测试，2004，2：28～42
5 中国机械工程学会热处理学会《热处理手册》编委会．热处理手册．北京：机械工业出版社，2002
6 马欣，李宏伟．金相组织显微图像分析及实现．辽宁工程技术大学学报（自然科学版），2001，20（6）：822～825
7 唐文兵，王印培．高温蠕变中的金相分维变化．理化检验—物理分册，2003，39（12）：614～616
8 桂立丰，唐汝钧主编．机械工程材料测试手册－物理金相卷．辽宁：辽宁技术科学出版社，1999
9 李德高，陈立佳，王赫萤．彩色金相技术研究的发展现状．沈阳工业大学学报，1997，19（2）：61～66
10 康怀宇．鉴定矿井火灾原因的金相分析技术．煤炭学报，2000，26（3）：294～298
11 郭可信．金相学史话（1）：金相学的兴起．材料科学与工程．2000，18（4）：2～9
12 郭可信．金相学史话（3）：Fe-C平衡图．材料科学与工程．2001，19（3）：2～9
13 电机工程手册编辑委员会．机械工程手册：工程材料卷．北京．机械工业出版社，1996
14 机械工业部科技与质量监督司，中国机械工程学会理化检验学会编．机械工程材料测试手册．沈阳：辽宁科技出版社，1999
15 机械工业理化检验人员技术培训和资格鉴定委员会．金相检验．上海：科学普及出版社，2003
16 张德堂．钢中非金属夹杂物鉴别．北京：国防工业出版社，1991
17 黄乾尧，李汉康等．高温合金．北京：冶金工业出版社，2000
18 秦国友．定量金相．成都：四川科学技术出版社，1987


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON

第 26 卷 材料表征与检测技术

第 8 篇



无 损 检 测

主 编 王务同 杨晓华

编 写 王务同 杨晓华

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET



第1章 概 述

1 无损检测的定义

无损检测（Nondestructive Testing，NDT）是在不损伤被检测对像的条件下，利用材料内部结构异常或缺陷存在所引起的对热、声、光、电、磁等物理量的变化，来探测各种工程材料、零部件、结构件等内部和表面缺陷。

无损检测技术从产品的设计、加工制造、成品检验到在役检查各阶段都可以发挥作用。合理的使用各种无损检测方法，从原材料开始到成品验收一直到使用过程中不断的进行质量检验和监测，可以确保产品的质量和使用中的安全。但是，物理量的变化与材料内部结构的异常或缺陷不一定是一一对应的。而且每种无损检测方法各有其特点，如果使用不当，造成误检或漏检，将会造成严重的后果，所以在使用无损检测技术时要注意以下几点。

1）无损检测要与破坏性检测相配合　无损检测的最大特点是在不损伤材料、工件和机器结构的前提下来进行检测的。但是无损检测不能代替破坏性检测。也就是说，对一个工件、材料、机器设备的评价，必须把无损检测的结果与破坏性检测的结果互相对比和配合，才能作出准确的评定。

2）正确选择实施无损检测的时间　在进行无损检测时，必须根据无损检测的目的，正确选择无损检测实施的时间。例如，要检查高强钢焊缝有无延迟裂纹，无损检测实施的时间，应安排在焊接后一昼夜以后进行。又如，要检查热处理工艺是否正确，应将无损检测实施时间放在热处理之后进行。只有正确的选择实施无损检测的时间，才能正确评价产品质量。

3）正确选用最适当的无损检测方法　无损检测在应用中，由于检测方法本身特点所限，缺陷不能完全检出。为了提高检测结果的可靠性，必须在检测前，根据被检物的材质、加工种类、加工过程或使用过程，预计可能产生什么种类、什么形状的缺陷、在什么部位、什么方向产生，根据以上分析和无损检测方法各自的特点选用最合适的检测方法。

4）综合应用各种无损检测方法　在无损检测应用中，必须认识到任何一种无损检测方法都不是万能的，每种无损检测方法都有它自己的优点和缺点。因此，在无损检测的应用中，如果可能，不要只采用一种无损检测方法，应尽可能多的同时采用几种方法，使各种检测方法互相取长补短，从而取得更多的信息。另外，还应利用无损检测以外的其他检测所得的信息，利用有关材料、焊接、加工工艺的知识及产品结构的知识，综合起来进行判断。在无损检测的应用中，还应充分的认识到，检测的目的不是片面的追求过高要求的产品“高质量”，而是在保证充分安全性的同时要保证产品的经济性。只有这样，无损检测的应用才是一种正确的应用。

2 无损检测的用途和作用

无损检测技术已广泛应用于冶金、机械工业中。目前无损检测用得最多的是检查材料、铸锻件和焊缝中的缺陷，也就是说目前无损检测用得最多的是无损探伤。无损检查缺陷（无损探伤）大致可分为两种情况：一种是在制造加工时进行检查，另一种是在使用过程中定期检查。这些检查可用来进行质量评定和寿命评定。

1）质量评定　对制造机器设备所需的原材料钢材、钢管、钢棒、钢丝等以及对制造机器过程中的铸锻件和焊接接头进行缺陷检查，其主要目的是评定原材料、铸锻件和焊缝的质量。在制造加工过程中进行无损检查，是为了鉴别制品是否按规定的标准或设计进行制造加工，是否符合质量要求。无损探伤就是实现这一目的的一种质量控制手段。因此，利用无损探伤的结果作为原材料、铸锻件和焊缝的评定，就是质量评定。此时，所评定的判废标准就是质量的控制界限。这个控制界限是以已经掌握的理论为基础，再加上过去的经验而制定的。如果质量达到这个程度要求，就可以认为在设计要求条件下使用时，不会发生严重损坏事故。

但这里作为判断基础的设计条件，是设计时考虑的环境条件和应力条件，而实际情况是由于开始使用后所增加的各种条件不能预计，无法事先考虑，即使在评定时认为质量很好，而使用后也往往可能发生某种程度的损坏或故障。因此，在规定作为质量控制界限的判废标准时，必须估计到这些可能造成损坏的因素，在制定标准时，应考虑一定的安全系数。但使用原材料和加工焊缝的质量总是有一个限度的，因此还必须考虑它的经济性来确定判废标准。产品质量的安全性和经济性的标准一旦规定后，就应该认真遵守这个质量控制标准。

2）寿命评定　机器或设备的原材料、铸锻件和焊缝等在使用后，每隔一定时间要进行一次缺陷检查。如锅炉压力容器规定每三年应检查一次。这种检查用以评定机器或设备在下一次检查前能否安全使用，这就是机器或设备的寿命评定，也就是机器或设备要进行定期检查、维修检查、运转中检查的原因。其目的是要检查出在使用条件下新产生的缺陷。根据检查出缺陷的种类、形状、大小、产生部位、应力水平、应力方向等，预测在下次检查时会发展到什么程度，并确定机器或设备是否需要修补或者报废。其评定标准应根据缺陷发生的原因而有所不同，它只能用寿命评定标准而不应用质量评定时的判废标准。

无损检测技术，是要以检查出的缺陷情况为依据来预测缺陷的发展，所以要求尽量准确地检测出缺陷的种类，形状、大小、位置和方向，以便进行寿命评定。目前，对使用条件下发生的缺陷进行寿命评定，已采用断裂力学的方法。

材料的检测与评价对于控制和改进生产过程中的产品质量，保证材料、零件和产品的可靠性以及提高生产效率等都起着关键性的作用。具体来说无损检测的作用有以下几点。

1）确保工件或设备质量，保证设备安全的运行。用无损检测保证产品质量，使之在规定的使用条件下，在预期的使用寿命内，产品的部分或者整体都不会发生破损，从而防止设备和人身事故。例如锅炉、压力容器的无损检测，从原材料的无损检测开始，到成品、安装质量、在用设备的无损检测都是为了尽量减少其发生损坏，引起事故的可能性。这就是无损检测最重要的作用之一。

2）改进制造工艺。无损检测不仅仅是要把工件中的缺陷检测出来，而且应该帮助其改进制造工艺。我们可以先根据预定的制造工艺制作试样或试制品，对试样或试制品进行无损检测，用无损检测来观察制造样品的工艺是否合适，这样一边观察，一边改进工艺，直到最后确定满足质量要求的制造工艺。例如，焊接某种压力容器，为了确定焊接规范，可以根据预定的焊接规范制成试样，然后用射线照相，检查该试样焊缝，随后根据探伤结果，修正焊接规范，最后确定能够达到质量要求的焊接规范。

3）降低制造成本。通过无损检测可以达到降低制造成

本的目的。在产品制造过程中，适当而正确地进行无损检测，就能防止工件在最后加工完了又报废和白白浪费工时，从而降低了制造成本。例如，焊接某容器，不是把整个容器焊完后才无损检测，而是在焊接的中间工序先进行无损检测，提前发现不合格的缺陷，及时进行修补。这就可以避免在容器焊完后，由于出现缺陷使整个容器不合格，从而节约了原材料和工时费，达到降低制造成本的目的。

3 常用无损检测方法分类

目前用于无损检测的方法很多。除了5种常规（射线、超声、磁粉、渗透和涡流）方法外，还有红外、激光、声发射、微波，工业CT等，本节主要对无损检测常用方法作简要介绍。

(1) 超声检测法

1) 设备　超声探伤仪、探头、耦合剂及标准试块等。

2) 用途　检测锻件的裂纹、分层、夹杂，焊缝中的裂纹、气孔、夹渣、未熔合、未焊透，型材的裂纹、分层、夹杂、折叠，铸件中的缩孔、气泡、热裂、冷裂、疏松、夹渣等缺陷及厚度测定。

3) 优点　对平面型缺陷十分敏感，一经探伤便知结果，易于携带，穿透力强。

4) 局限性　要求有良好声耦合，被检件表面光滑；难于探测出细小裂纹以及微细气孔；要有参考标准，为解释信号，要求检验人员有较高的素质；不适用于形状复杂或表面粗糙的工件。

(2) X射线检测法

1) 设备　X射线源（机）和电源，摆放射线源相应的设备。

2) 用途　检测焊缝未焊透、气孔、夹渣，铸件中的缩孔、气孔、疏松、热裂等，并能确定缺陷的位置、大小及种类。

3) 优点　功率可调，照相质量比γ射线高，可永久记录。

4) 局限性　X射线设备一次投资大，不易携带；有放射危险；要有素质高的操作和评片人员；较难发现焊缝裂纹和未熔合缺陷；不适用于锻件和型材。

(3) 磁粉检测法

1) 设备　磁头，轭铁，线圈，电源及磁粉。某些应用中要有专用设备和紫外光源。

2) 用途　检测铁磁性材料和工件表面或近表面的裂纹、折叠、夹层、夹渣等，并能确定缺陷的位置、大小和形状。

3) 优点　简单、操作方便，速度快，灵敏度高。

4) 局限性　限于铁磁材料；探伤前必须清洁工件；涂层太厚会引起假像显示；某些应用要求探伤后给工件退磁；难以确定缺陷深度；不适用于非铁磁性材料。

(4) 渗透检测法

1) 设备　荧光或着色渗透液，显像液，清洗剂（溶剂、乳化剂）及清洁装置。如果用荧光着色，则需紫外光源。

2) 用途　能检测金属和非金属材料的表面裂纹、折叠、疏松、针孔等缺陷，并能确定缺陷的位置、大小和形状。

3) 优点　对所有的材料都适用；设备轻便，投资相对较少；探伤简便，结果易解释。

4) 局限性　涂料、污垢及涂覆金属等表面层会掩盖缺陷，孔隙表面的漏洞也能引起假像显示；探伤前后必须清洁工件；难以确定缺陷的深度；不适用于疏松的多孔性材料。

(5) 涡流检测法

1) 设备　涡流探伤仪和标准试块。

2) 用途　检测导电材料表面和近表面的裂纹、夹杂、折叠、凹坑、疏松等缺陷，并能确定缺陷位置和相对尺寸。

3) 优点　经济、简便，可自动对准工件探伤，不需耦合，探头不接触试件。

4) 局限性　仅限于导体材料，穿透浅，要有参考标准，难以判断缺陷种类，不适用于非导电材料。

(6) 光纤检测法

1) 设备　光纤内窥镜、光纤裂纹检测仪。

2) 用途　检测锅炉、泵体、铸件、炮筒、压力容器、火箭壳体、管道内表面的缺陷及焊缝质量和疲劳裂纹等。

3) 优点　灵敏度高，绝缘好，抗腐蚀，不受电磁干扰。

4) 局限性　价格较贵，不能检测结构内部缺陷。

(7) 微波检测法

1) 设备　微波计算机断层成像机（微波CT机）。

2) 用途　检测复合材料、非金属制品、火箭壳体、航空部件、轮胎等；还可测量厚度、密度、湿度等物理参数。

3) 优点　非接触测量，检测速度快，可实现自动化。

4) 局限性　不能用来检测金属导体内部缺陷，一般不适用于检测小于1 mm的缺陷，空间分辨率比较低。

(8) 声发射检测法

1) 设备　声发射传感器、声发射检测仪（放大电路、信号处理电路及声发射信号分析系统）。

2) 用途　检测构件的动态裂纹、裂纹萌生及裂纹生长率等。

3) 优点　实时并连续监控探测，可以遥控，装置较轻便。

4) 局限性　传感器与试件耦合应良好；试件必须处于应力状态；延性材料产生低幅值声发射，噪声不得进入探测系统；设备贵，人员素质要求高。

(9) γ射线检测法

1) 设备　γ射线探伤仪，底片夹、胶片，射线铅屏蔽，胶片处理设备，底片观察光源，曝光设备以及辐射监控设备等。

2) 用途　检测焊接不连续性（包括裂纹、气孔、未熔合、未焊透及夹渣）以及腐蚀和装配缺陷。最宜检查厚壁体积型缺陷。

3) 优点　获得永久记录，可供日后再次检查时参考，γ源可以定位在诸如钢管和压力容器之类的物体内。

4) 局限性　不安全，要保护被照射的区域；要控制检验源的曝光能级和剂量，对半衰期短的辐射源必须定期更换；γ源输出能量（波长）不能调节；成本高；要有素质高的操作和评片人员。

(10) 噪声检测法

1) 设备　声级计、频率分析仪、噪声级分析仪。

2) 用途　检测设备内部结构的磨损、撞击、疲劳等缺陷，寻找噪声源（故障源）。

3) 优点　仪器轻便，检测分析速度快，可靠性高。

4) 局限性　仪器较贵，对人员素质要求较高。

(11) 激光检测法

1) 设备　激光全息摄影机。

2) 用途　检测微小变形、夹板蜂窝结构的胶接质量、充气轮胎缺陷、材料裂纹、高速物理过程中等离子体法和高速碰撞等。

3) 优点　检测灵敏度高、面积大、不受材料限制、结果便于保存。

4) 局限性　仅适用于近表面缺陷检测。

(12) 目视检测法

1) 设备　放大镜、彩色增强器、直尺、千分卡尺、光学比较仪及光源等。

2) 用途　检测表面缺陷、焊接外观和尺寸。

3) 优点　经济、方便、设备少，检验员只需稍加培训。



4）局限性　只能检查外部（表面）损伤，要求检验员视力好。

（13）工业CT检测法

1）设备　工业CT机。

2）用途　缺陷检测，尺寸测量，装配结构分析，密度分布表征。

3）优点　能给出检测试件断层扫描图像和空间位置、尺寸、形状，成像直观；分辨率高；不受试件几何结构限制。

4）局限性　设备成本高。

编写：杨晓华（福州大学）

第 2 章　射线照相法

1　方法原理

1.1　射线检测基本原理

射线检测的基本原理是，当射线透过被检物体时，有缺陷部位（如气孔、非金属夹杂物等）与无缺陷部位对射线吸收能力不同（以金属物体为例，缺陷部位所含空气或非金属夹杂物对射线的吸收能力大大低于金属对射线的吸收能力），透过有缺陷部位的射线强度高于无缺陷部位的射线强度，因而可以通过检测透过工件后的射线强度的差异，来判断工件中是否存在缺陷。目前国内外应用最广泛、灵敏度比较高的射线检测方法是射线照相法，采用感光胶片来检测射线强度，在 X 射线感光胶片上对应的有缺陷部位将因接受较多的射线，从而形成黑度较大的缺陷影像，其示意如图 8.2-1 所示。

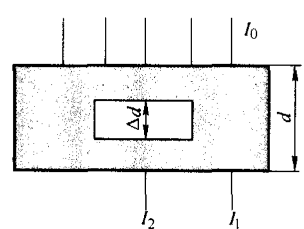


图 8.2-1　射线检测原理图

射线透过无缺陷部位强度为

$$I_1 = I_0 e^{-\mu d} \tag{8.2-1}$$

式中，I_1 为射线透过厚度为 d 的工件后的强度，I_0 为射线透过工件前的强度，μ 为材料线衰减系数，d 为透过工件的厚度。

射线透过有缺陷部位强度（缺陷假设为气孔）

$$I_2 = I_0 e^{-\mu(d-\Delta d)} \tag{8.2-2}$$

式中，Δd 为缺陷在射线方向的厚度。两者强度比为

$$I_2 / I_1 = e^{\mu \Delta d} \tag{8.2-3}$$

可见缺陷沿射线透照方向长度越大或被透照物质线吸收系数 μ 越大，则透过有缺陷部位和无缺陷部位的射线强度差越大，感光胶片上缺陷与本体部位的黑度差越大，缺陷越容易被发现。

1.2　射线的本质

射线是一种电磁波，它与无线电波、红外线、可见光、紫外线等本质相同，具有相同的传播速度，但频率与波长则不同。射线的波长短、频率高，如表 8.2-1 所示。

表 8.2-1　不同电磁波的频率与波长

电磁波种类	频率 f/Hz	在真空中的波长量 λ/cm
无线电波	$10^4 \sim 3\times10^{12}$	$3\times10^6 \sim 10^{-2}$
红外线	$10^{12} \sim 3.9\times10^{14}$	$3\times10^{-2} \sim 7.7\times10^{-5}$
可见光	$3.9\times10^{14} \sim 7.5\times10^{14}$	$7.7\times10^{-5} \sim 4\times10^{-5}$
紫外线	$7.5\times10^{14} \sim 5\times10^{16}$	$4\times10^{-5} \sim 6\times10^{-7}$
X 射线	$3\times10^{16} \sim 3\times10^{20}$	$10^{-6} \sim 10^{-10}$
γ 射线	约 3×10^{19}	约 10^{-5}

因此它有许多与可见光不同的性质：

1）不可见，依直线传播。

2）不带电荷，因此不受电场和磁场影响。

3）能透过可见光不能透过的物质。

4）与可见光同样有反射、干涉、绕射、折射等现象，但这些现象又与可见光有区别，如 X 射线只有漫反射，不能产生如可见光那样的镜面反射。

5）能使物质产生光电子及反跳电子、以及引起散射现象。

6）能被物质吸收产生热量。

7）能使气体电离。

8）能使某些物质起光化学作用，使照相胶片感光，又能使某些物质发生荧光。

9）能产生生物效应、伤害及杀死有生命的细胞。

2　分类

2.1　射线的种类

1）X 射线与 γ 射线　这是射线检测中最常用的两种射线，X 射线是由人为的高速电子流撞击金属靶产生的，γ 射线则是某些放射性物质自发产生的，如钴 60、铱 192，铥 170，铯 137 等，两者产生的机理不同，但都是电磁波。

2）α 射线与 β 射线　放射性同位素能产生 α 衰变和 β 衰变，即放射 α 射线和 β 射线。α 射线的贯穿能力弱，但有很强的电离作用；β 射线虽然穿透能力较强，但它的能量很小。因此一般并不直接用 α 射线和 β 射线进行检测，它们适用于特种场合。

与 X 射线和 γ 射线不同，α 射线和 β 射线不是电磁波，而是粒子辐射。

3）中子射线　中子是一种呈电中性的微粒子流，它不是电磁波，这种粒子流具有巨大的速度和贯穿能力。它与 X 射线和 γ 射线相比有很大的不同之处，它在被穿透材料中的衰减主要取决于材料对中子的俘获能力。例如对铅来说，X 射线和 γ 射线穿透时能量衰减很大，但俘获中子的能力很小。而对氢来说正好相反。中子射线对金属材料来说几乎是“透明”的，一个很厚的铅罐中装有石蜡时，采用中子照相时所得石蜡图像清晰；而用 X 射线照相时则什么也看不到。因此，中子照相常用于检测火药、塑料和宇航零件等。

2.2　射线的获得

（1）X 射线的获得

X 射线是由 X 射线管产生的，X 射线管的原理如图 8.2-2 所示，它是由阴极、阳极和高真空的玻璃或陶瓷外壳组成，阴极是一加热灯丝，用于发射电子。阳极靶是由耐高温的钨制成。工作时在两极之间加有高电压，从阴极灯丝发射的高速电子撞击到阳极靶上，其动能消耗于阳极材料原子的电离和激发，然后转变为热能，部分电子在原子核场中受到急剧阻止，产生所谓韧致 X 射线，即连续 X 射线。

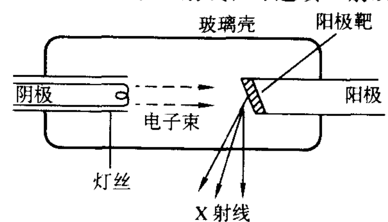


图 8.2-2　X 射线管原理图



为减少电子在飞往阳极过程中与气体粒子相碰撞损失动能，X 射线管需被抽成高真空。电子流所带动能的绝大部分（97%以上）都转化为热能传给阳极，因此阳极材料一般应选用耐高温的材料并通以冷却介质加以冷却。动能中仅一小部分（3%左右）转变为 X 射线。

阴极发射电子的数量基本上决定了从阴极飞往阳极电子流的大小（即管电流），而 X 射线的穿透能力则决定于电子从阴极飞往阳极的运动速度，它与加于两极之间的电压（即管电压）直接有关。X 射线管的管电压愈高，则所产生的 X 射线穿透能力愈大、波长愈短。X 射线管电流与管电压对 X 射线质与量的影响如图 8.2-3 所示。

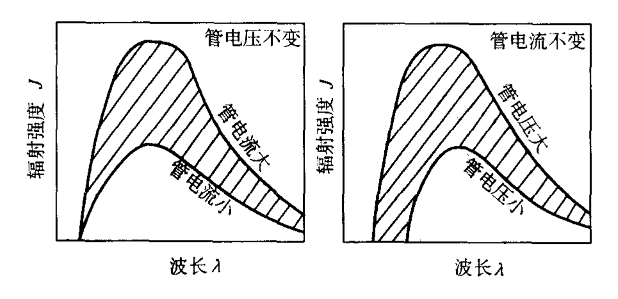


图 8.2-3　X 射线管管电压与管电流对 X 射线质与量的影响

从图中可看出，当只改变管电流时，X 射线辐射强度只是在原有各波长下相应增加，而只改变管电压时，则除原来各波长下相应增加辐射强度外，还出现了更短波长的 X 射线。

X 射线管单位时间内所发出的连续 X 射线的全部能量的近似公式为

$$E = \eta_0 IZU^2 \tag{8.2-4}$$

$$\gamma = \frac{E}{IU} = \eta_0 ZU\alpha\beta \tag{8.2-5}$$

$${}_{27}Co^{59} \rightarrow \beta\ ({}_{-1}e^0)\ + {}_{28}Ni^{60} +$$
$$\gamma_1\ (1.17MeV)\ + \gamma_2\ (1.33MeV)$$

式中，η_0 为常数，1×10^{-9}；I 为管电流，A；Z 为阳极靶原子序数，钨靶 $Z=74$；U 为管电压，V。

X 射线管的转换效率为

$$\eta = \frac{E}{IU} = \eta_0 ZU \tag{8.2-6}$$

其他转变为热能。

当 $U=100$ kV 时，$\eta=0.7\%$
200 kV　　1.5%
300 kV　　2.2%
400 kV　　3%
1 MV　　7%
5 MV　　37%

由此可见，提高管电压可显著提高转换效率。

(2) γ 射线的获得

γ 射线是由放射性同位素产生的，放射性同位素是一种不稳定的同位素，处于激发态，其原子核的能级高于基级，它必然要向基级转变，同时释放出 γ 射线，γ 射线的能量等于两个能级间的能量差。射线检测中所用的 γ 射线源通常是由核反应制成的人工放射源，应用较广的射线源有钴 60、铱 192、铯 137、铥 170 等，铯 137 因其放射性比活度低，又易造成环境污染，能量单一、不宜检测厚薄不均匀工件等原因而日趋淘汰。

钴 60 的获得就是将其稳定的同位素钴 59，在原子反应堆里的中子流的冲击下，被激发形成不稳定的同位素钴 60，同时释放出 γ 射线，以及少量的 α 射线和 β 射线。

$${}_{27}Co^{59} + {}_0n^1 + {}_{27}Co^{60}$$

$${}_{27}Co^{59} \rightarrow \beta\ ({}_{-1}e^0)\ + {}_{28}Ni^{60}$$
$$+ \gamma_1\ (1.17MeV)\ + \gamma_2\ (1.33MeV)$$

放射性同位素的原子核，在自发地放射出 γ 射线后能量逐渐减弱，这种现像叫做衰变。放射性同位素的衰变速度有的很快，有的很慢，对一定的放射性同位素，其衰变速度是恒定的，各种放射性同位素都有自己特定的衰变速度，称为衰变常数（λ），它表示单位时间内衰变核的数量与尚未衰变核的数量之比

$$N = N_0 e^{-\lambda t}\lambda \tag{8.2-7}$$

式中，N 为物质在 t 时尚未衰变的原子数；N_0 为原有的物质原子数；e 为自然对数的底；λ 为物质的衰变常数。

可见放射性同位素的原子数随时间呈指数规律减少，放射性同位素以原有的 N_0 个原子因衰变而减少到 $N_0/2$ 个原子所需的时间，称为这种放射性物质的半衰期（T）。

$$\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T} \tag{8.2-8}$$

$$T = \frac{0.693}{\lambda} \tag{8.2-9}$$

以使用最广的钴 60 为例，它的半衰期为 5.3 年。

一定量的放射性物质在单位时间内发生衰变的原子核数量，称为该物质的放射性活度，以 α 表示，单位为居里（Ci）。当某种放射性物质每秒钟有 3.7×10^{10} 个原子衰变掉，则该物质的放射性活度为 1 Ci（居里）。单位质量的放射性物质的活度称为比活度，单位为 Ci/g（居里/克）。

γ 射线的强度可由测量仪器引起的电离程度来决定，单位是 R（伦琴）。1 R 等于在 0℃及 10^5 Pa 的压力下，在 1 cm^3 空气中引起电离产生离子的绝对值的总和为一个绝对静电单位时的照射量。

(3) 高能 X 射线的获得

普通 X 射线和 γ 射线检测，由于其能量低、穿透能力差，检测能力受到限制。例如，超过 100 mm 厚的钢板不能用一般 X 射线检测，超过 300 mm 厚的钢板很难用 γ 射线进行检测。此时可采用加速器产生的高能 X 射线检测，例如对厚度达 300～500 mm 的钢板，采用高能 X 射线检测可以获得满意的结果。

所谓高能 X 射线是指能量超过 1 000 kV 的射线，这种高能 X 射线都由加速器产生。通常认为被加速粒子的最高能量在 1 000 MeV 以上的是高能加速器，能量在 100 MeV 以下的是低能加速器，能量在 100～1 000 MeV 之间的是中能加速器。

按加速器的种类可以分为电子加速器、质子加速器、重离子加速器和全离子加速器等，射线检测中应用的加速器都是电子加速器，能量在数兆电子伏到数十兆电子伏范围内，一般都在 45 MeV 以下，因此都是用低能电子加速器产生。检测对加速器的要求是束流强度大、焦点尺寸小、体积小、重量轻、成本低、操作容易、维护简单等。适合这些要求的工业无损检测用加速器主要有：电子感应加速器、电子直线加速器和电子回旋加速器。

(4) 中子射线的获得

中子射线检测时常根据不同用途选用不同能量的中子，如冷中子、热中子和快中子等。中子照相主要是用热中子，中子源放射出来的快中子由于能量高，不适合照相，需经慢化后变成低能热中子，由准直器引出。

目前可供照相用的中子源有核反应堆、加速器和放射性同位素。最常用的是核反应堆，缺点是无法移动。从中子照相来说，要求中子射线强度大、射线束质量高、便宜、方便、操作灵活等。但从目前的射线源来看，射线强度大的源是核反应堆，它的投资大、笨重、无法用于生产现场。而小



型加速器、中子管、同位素中子源等虽然灵巧，方便，但射线强度总的来说还不够高。

(5) 射线实时检测技术

当前工业用X射线检测主要是照相法，照相法比较成熟，但费时、费钱。为了进一步提高检测效率，满足工业生产中大批量产品的质量检测，实现自动化流水作业，必须大力发展X射线实时检测技术。

工业X射线实时检测技术的基本原理与普通工业用闭路电视系统是一样的，其不同点在于透过被检工件后的X射线影像是看不见的，必须通过荧光屏把它转换成可见光图像。但在工业X射线检测中，荧光屏上可见光图像的亮度是很低的，用普通工业电视摄像机不能摄取这样低照度的图像，必须经过图像增强器使图像的亮度提高几千倍到1万多倍，然后进行摄像。工业X射线实时检测技术装置主要由4部分组成：X射线源、图像增强器、电视摄像机和接收机，如图8.2-4所示。

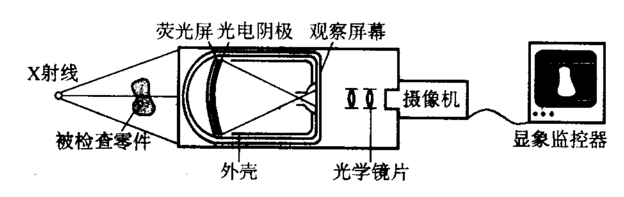


图8.2-4 X射线实时检测系统

图像增强器能将输入的X射线图像转换为可见光荧光图像输出，并使其输出面的亮度比输入面的亮度增强1万倍以上。它包括一个密封的玻璃外壳，里面有一个将X射线转换为电子的装置——荧光屏和光电阴极。电子经过加速和调焦，在一个小的输出屏幕上显示出一个被增强了的图像，图像经适当的光学系统，被摄像机录影后显示在显像监视器上。图像增强器增加光学调焦装置后能进一步扩大其适用性和提高其分辨率，也可以利用放大来详细检查特殊部位。

用于X射线实时检测的X射线机要求焦点小、软X射线少（设铍窗口），以便大大提高图像的清晰度和分辨能力。

另一个提高检测灵敏度的措施是提高图像的放大率，例如放大率为2的图像灵敏度比放大率为1.3的图像灵敏度约高1%～15%。当然它的前提是射线源的焦点要小，否则由于几何不清晰度的影响使图像质量下降。缩短射线源焦点与工件间的距离可使X射线剂量相对比较大，使图像更亮，也能提高检测灵敏度。因此对小焦点X射线源来说，应尽可能采用短焦距和高放大率来获得比较高的检测灵敏度。

目前国外已有不少公司生产X射线实时检测系统，例如德国飞利浦（Philips）公司生产的MU15F/160型和MU20RF/160型；德国赛弗特（Seifevt）公司生产的DP120/133型；丹麦安特列斯（An－drex）公司生产的TV型；日本东芝（Toshiba）公司生产的TOS－Micro3000/4000型等，其灵敏度水平对厚15～80 mm钢件大致为2%左右，如图8.2-5所示。

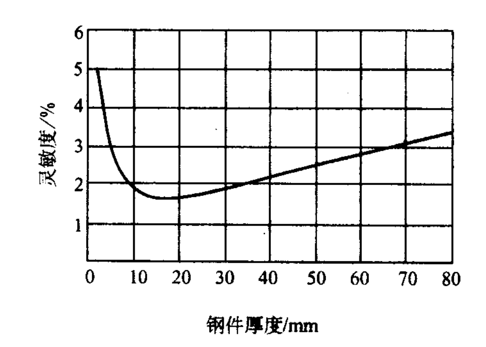


图8.2-5 X射线实时检测系统的灵敏度曲线

X射线实时检测装置发展异常迅速，现有2种类型检测系统：

1) 数字实时成像系统（Digtital Radiography，DR）CMOS平板型DR检测系统示意如图8.2-6所示。

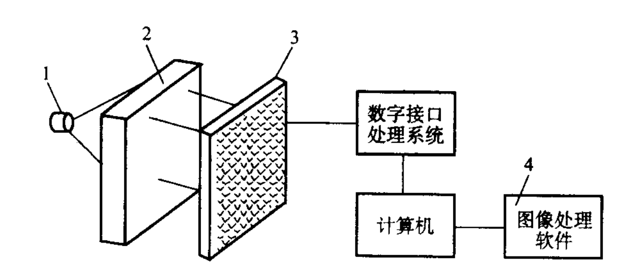


图8.2-6 CMOS平板型DR检测系统

1—射线源；2—被检工件；3—CMOS图像转换板；4—图像处理系统

CMOS平板型DR实时成像系统的图像空间分辨力已达10线对（50 μm）的水平，图像采集时间：440 μs，射线透照时间：30 s，射线能量范围：10～150 kV。DR实时检测系统十分适合在线检测，快速可靠。

2) 计算机射线成像系统（Computer Radiography，CR）CR使用一种柔性的可擦洗感光软片，感光软片是由对光敏感、能存储射线潜像的物质构成。感光片可制成各种不同尺寸的柔性片，射线检测被记忆在片上形成射线潜像，由激光读片仪扫查，使潜像释放出可见光，可见光被光电倍增管接收后转换成数字图像，由计算机进行图像处理，显示出检测结果。最新的CR系统图像空间分辨力可达到12.5 μm。图像采集时间50 S。射线能量适应范围，从低能到高能射线。而所需射线强度只是传统胶片的20%。成像片可反复使用数千次，CR成像系统的组成见图8.2-7所示。

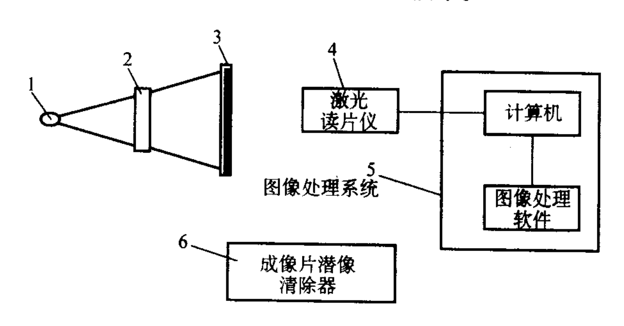


图8.2-7 CR成像系统

1—射线源；2—被检工件；3—柔性成像片；4—激光读片仪；5—图像处理系统；6—成像片潜像清除器

传统胶片需要暗室对胶片进行洗片，然后冲洗、烘干、读片。CR柔性片需要暗袋，检测后将柔性片取出，放入CR激光读片仪读出，由计算机显示射线影像。图8.2-8是某CR系统检测的汽轮机叶片的射线图像，可以看出影像质量是相当清晰的。

数字射线成像技术，将会部分取代胶片射线照相技术，尤其是动态在线检测，胶片射线照相法是不能实现的。数字射线成像技术对检测结果资料档案的保存和查阅十分便捷，而胶片的保存则非常繁复，年久胶片影像像质会发生变化。因此数字射线成像技术具有很大的发展前景。

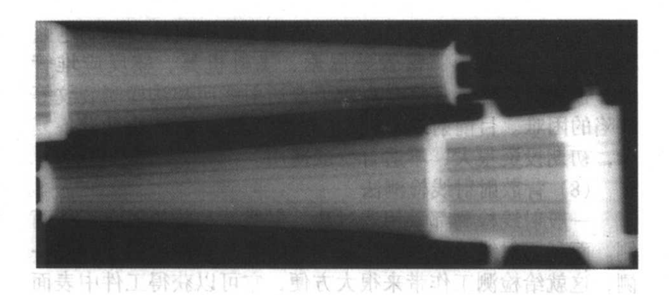


图 8.2-8　汽轮机叶片 CR 射线影像

(6) 中子射线检测

中子射线检测是国外 20 世纪 70 年代发展起来的一项新技术，是 X 射线检测和 γ 射线检测的一种补充，具有下列特点：

1) 对于高原子序数的材料比 X 射线和 γ 射线的穿透能力大；

2) 对于相邻原子序数的材料比 X 射线和 γ 射线的分辨能力强；

3) 一些轻材料和某些特定材料对中子的吸收能力比重元素大；

4) 对某些元素的同位素敏感；

5) 可以在强的辐射场（X 射线，γ 射线）中工作。

由此可见，X 射线和 γ 射线的质量吸收系数随原子序数的增加而增加，而中子射线的质量吸收系数和原子序数的关系一般来说，随原子序数增加而减少。因此可以利用中子照相来解决 X 射线和 γ 射线难以解决的一些问题，互相配合使用，取长补短，更好地满足各种材料多方面无损检测的需要。

中子照相开始主要用于军事工业和宇航工业以及核燃料的检测等，例如美国首先用于阿波罗计划，然后用于所有航天器件和大型导弹检测等，最近已发展用于高速战斗机发动机的叶片检测。英国罗尔斯罗伊斯公司采用中子照相技术和高分辨力 X 射线照相技术后，提高了产品的国际竞争能力。

目前中子射线检测已用于以下方面：

1) 可检测一些由含氢、锂、硼物质和重金属组成的物体，检查金属中装有塑料、石蜡等含氢物质的装填情况，用中子照相拍摄铅罐中装的石蜡，可获得很清晰的照片。因此可用来检测密封在金属中的固体火箭燃料、雷管、子弹、导火索等以及涡轮叶片孔中含芯砂的清除情况；

2) 检查硼丝在镍基或钴基基体中的扩散情况，检查钽或钼罐中的银对钽或钼的腐蚀情况；

3) 检查陶瓷中的含水情况；

4) 检查原子序数相近或同一元素的不同同位素；

5) 检测多层复合材料；

6) 检测核燃料元件；

7) 检测爆炸、磨擦、两相流动等动态过程。

不同能量的中子截面数据也大不相同，在实际应用中常根据不同用途选用不同能量的中子，如冷中子、热中子、快中子等。中子照相主要是用热中子，中子源放出来的快中子由于能量高、不适合照相，需经慢化后变成低能热中子，由准直器引出。

由于一般 X 射线胶片对中子射线不敏感，所以在中子照相时，把胶片和转换屏一起使用。转换屏的作用是：转换屏在中子照射下放出 α 射线和 β 射线等容易使胶片感光的粒子。根据转换屏的材料和被检工件的不同，中子照相有以下两种方法：

1) 直接曝光法如图 8.2-9 所示，转换屏材料可为锂、硼、镉、钆等，最常用的是钆。在中子射线照射下，放出瞬间低能粒子使胶片感光。这种方法速度快、分辨率好。

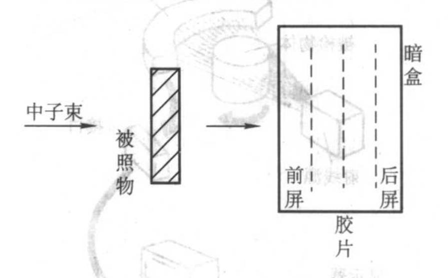


图 8.2-9　直接曝光法

2) 间接曝光法如图 8.2-10 所示，转换材料采用铟、镝、银等，应用最多的是铟和镝。把被照后的屏、两边夹上胶片，装在暗盒里使胶片感光。

这种方法，当被照物有强的放射性或中子束中有很强的 γ 射线时很适用。因为在这种场合下，如果采用直接曝光法，胶片除了接受有用的中子辐射外，同时还接受来自被检物体及中子束以外射线的感光，使影像不清晰。

中子射线检测的局限性主要在于射线源。从中子照相来说，要求中子射线强度大、射线束质量高、便宜、方便、操作灵活等。但从目前的射线源来看，射线强度大的源是反应堆，它的投资大、笨重、无法用于现场。而小型加速器、中子管、同位素中子源等虽然灵巧、方便，但强度不够高。目前研究的重点是中子管和小型加速器。

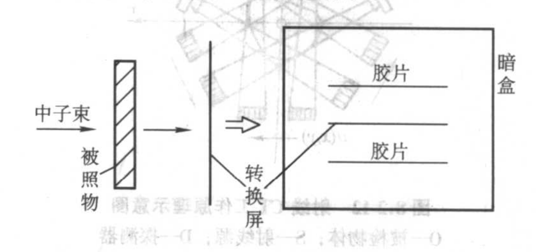


图 8.2-10　间接曝光法

(7) 工业射线 CT 技术（Computer Tomography）

射线检测的一个重要发展方向是 CT 技术，这是因为射线照相一般仅能提供定性信息，不能实用于测定结构尺寸、缺陷方向和大小。它还有三维物体二维成像、前后缺陷重叠的缺点。CT 技术提出了全新的影像形成概念，它比射线照相法能更快、更精确地检测出材料和构件内部结构的细微变化，消除了照相法可能导致的检查失真和图像重叠，并且大大提高了空间分辨率和密度分辨力。

射线 CT 装置结构主要由射线源和接收检测器两大部分组成，如图 8.2-11 所示。射线源一般是高能 X 射线或 γ 射线源，射线透过工件后被辐射探测器接收，检测器信号经过处理后通过接口送入计算机，测量时工件步进旋转，得到一系列投影数据，由计算机重建成剖面或立体图像。

射线 CT 装置的工作原理如图 8.2-12 所示。射线源与检测接收器固定在同一扫描机架上，同步地对被检物进行联动扫描，在一次扫描结束后，机架转动一个角度再进行下一次扫描，如此反复下去即可采集到若干组数据。假如平移扫描一次得到 256 个数据，那么每转 1°扫描一次，旋转 180°即可得到 256 × 180 = 46 080 个数据，将这些信息综合处理后便可获得被检物体某一断面层（横截面）的真实图像。

CT 技术在工业无损检测中的开发应用已有 10 多年的历史，目前从事工业 CT 装置开发研究的国家主要有英、美、日、德和丹麦等，美国目前处领先地位，1974 年开始研究，70 年代末已有工业 CT 问世。80 年代以来，美国 AS&E 公司、SMS 公司、BIO 公司和 ARA 公司等都已有多种型号的工



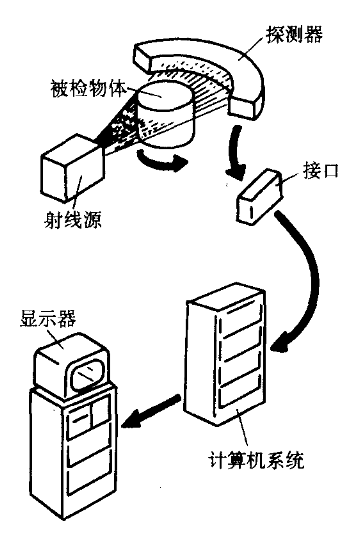


图 8.2-11　射线 CT 装置示意图

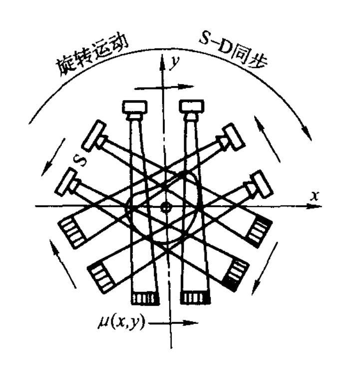


图 8.2-12　射线 CT 工作原理示意图

O—被检物体；S—射线源；D—探测器

业射线 CT 装置提供商售，一般技术指标为：图像分辨率 0.125 mm，密度分辨率 0.1%，尺寸精度 0.025 mm，扫描时间每截面 2.5～17 min。日本东芝公司和德国联邦材料检验研究院（BAM）等也有类似产品，我国近年来亦已研究开发了工业 CT 设备。

总起来说，射线 CT 对工业无损检测应用有下列优点：

1）它能逐点测定工件薄层密度值，当对连续横断面进行比较后可获三维图像，不存在前后缺陷重叠问题。

2）具有超大面积、低对比度成像分辨率，高质量对比度分辨率可达 0.1%～0.2%，比一般射线照相法提高接近两个数量级。

3）检测具有多样性。大的如火箭发动机，重 49 500 kg、直径 2.4 m、长 5 m；小的如直径为 100 mm 的工件，空间分辨率接近 25 μm。

4）检测能力强、精度高、定量二维成像，适用于自动检测。

5）改善成像质量、提高可靠性。一般射线照相仅能定性，对工件需有较高的安全系数，而射线 CT 能定量，因此可减少安全系数。使产品废品率下降、合格件的可信度提高。

因此，射线 CT 技术已可有效地用于检测各种工件，例如检测汽缸盖等复杂铸件，火箭发动机中电子束焊缝，飞机机翼铝焊缝，可发现涡轮叶片内 0.25 mm 气孔和夹杂物。用于检测导弹发动机时可发现直径 3 mm 气孔，检测灵敏度高于 0.12%。它还可评估 0.01%～0.1% 范围内的推进剂密度变化，可用于检测航天飞机发动机出口锥复合材料的密度分布情况。其他如隔热材料、多层结构、电子组件、印刷电路板焊点、火箭燃料、雷管导爆索、飞机机翼、核反应堆管道、核燃料组件等。完全克服了普通射线照相法检测裂纹等缺陷的困难。目前射线 CT 技术最主要的不足之处是设备复杂，初期投资很大，不适合一般使用。

（8）背散射射线检测法

一般射线检测都采用透过法，射线源和胶片放在工件两侧。而利用射线后散射效应可将射线源与胶片放在工件同一侧，这就给检测工作带来很大方便，它可以获得工件中表面部分缺陷的信息。此外，以往射线检测中存在的某些难处理的问题，采用后散射射线法就有可能获得解决。例如大型铸钢件在加工前或为了保证强度必须检测表面层时，除了涡流法有可能外，射线照相法由于工件厚度太大已不适用。其他如形状复杂工件对一般照相检测法很困难，这是因为缺陷和工件形状的照射结果显示叠加造成的。再如低密度材料工件射线照相时存在大气吸收射线超过工件对射线的吸收等。

射线照相时要尽量避免散射线，而本方法恰巧是利用散射射线。背散射射线检测法采用准直器使形成笔形 X 射线，当此射线束进入工件时产生康普顿散射效应，根据散射线的强弱可以检测工件表层中的缺陷。检测器头是一个康普顿散射扫查器（Compton Scatter Scanner），因此取名为 Com Scan。用一块缝隙遮光板来区分散射线发生的深度，检测深度一般为 0～10 mm，最深可达 50 mm，每分钟可检测面积为 50×100 mm，分辨率为 0.4×0.4 mm。与一般射线照相法相比有以下几个特点：

1）由于是单侧检测，检测系统与射线源很近，故障较少，可采用低能射线源，不需要专用的射线照射室。

2）可知缺陷在工件中的深度。

3）可检测形状复杂的工件。

4）可使铝件、塑料和复合材料等原子序数低的低对比度材料在检测时获得较高对比度。

5）可用于自动探伤。

目前该方法已成功地用于飞机机体蜂窝构件的缺陷检测，飞机外表面腐蚀和铆钉孔缺陷检测以及碳纤维强化塑料的缺陷检测。

2.3　射线的衰减特性

射线对物质的作用理论上有 12 种效应，其中主要的有 4 种：①光电效应；②瑞利散射；③康普顿效应；④电子对生成。能量较小时、前两种效应比较重要，电子对生成效应仅当能量大于 1 MeV 时才开始显著。各种效应还随物质原子序数的不同而改变，原子序数低，效应弱，原子序数高，效应强。

上述几种效应造成射线能量减弱，其原因是物质对射线的吸收与散射，射线被吸收时其能量转变为其他形式，如热能。散射则使射线的传播方向改变。

（1）射线的吸收

1）光电效应　射线通过物质时，其光子会与物质原子相互作用，光子被吸收，原子中的电子被释放出来，称为光电子，即为光电效应。当光子的能量处在 γ 射线的能量范围时，光电效应与原子序数的关系很密切，原子序数愈高，光电效应愈显著，光电效应与光子能量的 3 次方成反比，能量愈高，光电效应愈弱。例如能量为 0.5 MeV 的 γ 射线通过铅板时，因光电效应吸收十分显著，当为 2 MeV 时光电效应则很小。

由光电效应产生的特征 X 射线称为荧光 X 射线，产生荧光 X 射线的最佳条件是光子能量稍大于原子核外电子，如 K 层电子的结合能，能量太大就难以产生荧光 X 射线。

2）电子对生成　射线通过物质时除产生光电效应外，



还有电子对生成。当光子能量大于 1.02 MeV 时即产生电子对，产生电子对导致能量减弱的吸收系数与原子序数的平方成正比，而当光子能量小于 1.02 MeV 时则不会产生电子对，因此电子对效应主要发生在高能射线。

(2) 射线的散射

1) 康普顿散射　又称非弹性散射和非干涉散射，一个光子和物质中的一个自由电子或束缚较弱的电子发生碰撞后，光子将一部分能量传给电子，波长变长，电子即从原子空间中以与光子初始运动方向成角 ϕ 的方向射出，光子则朝着与自己初始方向成 θ 角的方向散射，这就称为康普顿散射。

轻原子中的电子一般束缚较弱，重原子中的电子只有外层电子束缚较弱，因此原子序数小的物质，康普顿散射较强，而原子序数大的物质则较弱。

2) 汤姆逊散射　又称弹性散射、干涉散射，或称为瑞利散射。当光子与原子中束缚很紧的电子碰撞时，光子将与整个原子之间交换能量，但原子的质量比光子大得多，按照弹性力学理论，散射光的频率不会显著改变，其波长也与入射线相同，这称为弹性散射。散射几率与原子序数成正比，与入射能量成反比。汤姆逊散射对原子序数高的物质和能量低的光子来说是最重要的，但它绝不会超过总衰减的 20% 以上，一般不大于 1%。

上述 4 种效应随光子能量的变化关系如图 8.2-13 所示，被作用物质为铁，当光子能量为 10 keV 时，光电效应占优势，随光子能量增加，光电效应逐步减少，而康普顿效应逐渐加大。100 keV 左右两者相等，此时汤姆逊效应最大，但其发生率也不满 10%。1 MeV 左右，X 射线衰减基本上都是由康普顿效应造成，超过此点，电子对效应逐步变大。10 MeV 左右，电子对效应与康普顿效应作用程度相同。大于 10 MeV 时，电子对效应为主。

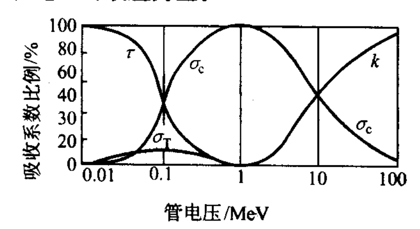


图 8.2-13　随光子能量变化 4 种效应间相互关系

τ—光电效应吸收系数；σ_c—康普顿效应散射系数；σ_T—汤姆逊效应散射系数；κ—电子对效应吸收系数

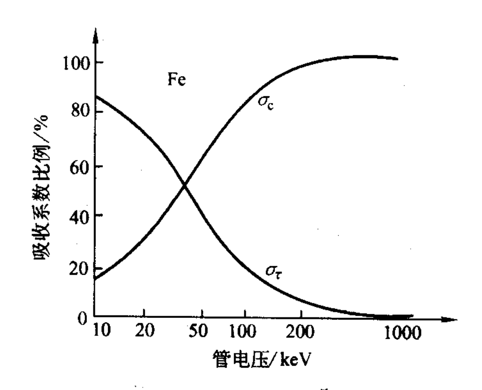


图 8.2-14　康普顿效应与汤姆逊效应之比率（铁）

从图 8.2-14 可知，在射线能量较低的范围内，散乱射线主要是由汤姆逊效应产生的，而在射线能量较高的范围内，散乱射线主要由康普顿效应产生。因此，对一般射线检测来说，康普顿效应是主要的。

康普顿散射系数与汤姆逊散射系数之和称为散射系数 σ，总的衰减系数 μ 为散射系数与吸收系数（τ）之和。因此，线衰减系数不是常数，与射线能量有关。同时也与物质质量成正比，质量衰减系数 $\mu_m = \dfrac{\mu}{\rho}$。

当一束平行的强度为 I_0 的单色射线透过厚度为 d 的一层均匀物质时，其强度的衰减将遵循以下规律：

$$I_d = I_0 e^{-\mu d} \tag{8.2-10}$$

由于散射线的存在，射线透过厚度为 d 物质时，除透射线外，还要加上物体内部产生的散射线强度。因此其衰减规律如下式所示：

$$I_d = I_0 (1+n) e^{-\mu d} \tag{8.2-11}$$

式中，n 为散射比，它是射线透过工件后散射线剂量与透射线剂量之比。影响散射比的因素有：焦距、照射场大小、射线性质和工件厚度等。在实际的焦距范围内，焦距的变化对散射比的数值几乎没有影响。照射场超过 ϕ50 mm 对散射比几乎没有影响。在实际使用的曝光量范围内，射线线质影响不大。而散射比与工件厚度大致成正比。

例如 X 射线照相时，对钢　$n \approx 0.09\ T$（$T < 25$ mm）

对铝　$n \approx 0.035\ T$（$T < 50$ mm）

Ir192γ 射线照相时，对钢　$n \approx 0.075\ T$（$T < 70$ mm）

Co60γ 射线照相时，对钢　$n \approx 0.047\ T$（$T < 160$ mm）

有时需要直观地表示射线的穿透力，通常用半值厚度 $d_{1/2}$（或半衰减层）来表示射线强度衰减一半的物质厚度。

$$\frac{1}{2} I_0 = I_0 e^{-\mu d_{1/2}} \tag{8.2-12}$$

因此，

$$d_{1/2} = \frac{0.693}{\mu} \tag{8.2-13}$$

一定波长的射线对一定物质有恒定的半值层，如 Co60 在铁中的半值层为 17.5 mm，因此一次射线通过 17.5 mm 厚度的铁后强度减少一半，通过第 2 个 17.5 mm 层后即余下最初强度的 25%。

对于光子能量为 100 ~ 400 keV 的 X 射线，在铝、铁、铜中的半值层如表 8.2-2 所示。

表 8.2-2　不同射线能量下不同材料的半值层厚度

光子能量/keV	半值层/mm		
	铝	铁	铜
100	15.1	2.4	1.7
150	18.6	4.5	3.5
200	21.1	6.0	5.0
300	24.7	8.0	7.0
400	27.7	9.4	8.3

不同波长的射线可以有不同的衰减系数，这对检测来说使问题复杂化，因此需使连续 X 射线的波长均匀化。就是使 X 射线经过一定厚度的物质，把波长较长的部分吸收掉，剩下的就是波长较短且很接近的 X 射线，在实用上可以认为有同一吸收系数。

γ 射线差不多都接近于单色，即有一恒定的衰减系数。

表 8.2-3 所示为几种材料在不同射线能量下的线吸收系数。

表 8.2-3　不同射线能量下不同材料的线吸收系数

射线能量/MeV	水	铝	铁	铜	铅
0.25	0.124	0.29	0.80	0.91	2.7
0.50	0.095	0.22	0.67	0.70	1.8

续表 8.2-3

射线能量/MeV	水	铝	铁	铜	铅
1.00	0.069	0.16	0.47	0.50	0.8
2.00	0.050	0.15	0.31	0.35	0.48
4.00	0.032	0.09	0.25	0.30	0.46
6.00	0.026	0.07	0.23	0.28	0.50
8.00	0.024	0.065	0.23	0.30	0.55

3 工艺要点

3.1 透照工艺条件的选择

射线透照工艺是指为达到一定要求而对射线透照过程规定的方法、程序、技术参数和技术措施等，也泛指详细说明上述方法、程序、参数、措施的书面文件。工艺条件是指工艺过程中的有关参变量及其组合。透照工艺条件包括设备器材条件，透照几何条件，工艺参数条件，工艺措施条件等。本节讨论一些主要的工艺条件对照相质量的影响及应用选择原则。

（1）射线源的选择

选择射线源的首要因素是射线源所发出的射线对被检的试件具有足够的穿透力。对 X 射线来说，穿透力取决于管电压。管电压越高则射线的质越硬，在试件中的衰减系数越小，穿透厚度越大。表 8.2-4 为目前常用 X 射线设备的穿透力数据。

对于 γ 射线来说，穿透力取决于放射源种类，表 8.2-5 给出了常用 γ 射线源适用的透照厚度范围，由于放射性同位素发出的射线能量不可改变，而用高能量射线透照薄工件时会出现灵敏度下降的情况，因此表中的透照厚度不仅规定了上限，而且规定了下限。

表 8.2-4 典型工业 X 射线探伤设备可透检的最大厚度

射线能量	高灵敏度法 可透最大厚度/mm	低灵敏度法 可透最大厚度/mm
100KVX 射线	10	25
150KVX 射线	15	50
200KVX 射线	25	75
300KVX 射线	40	90
400KVX 射线	75	110
1MVX 射线	125	160
2MVX 射线	200	250
8MVX 射线	300	350
30MVX 射线	325	450

表 8.2-5 常用 γ 射线源可透检的钢厚度范围

源种类	高灵敏度法/mm	低灵敏度法/mm
Ir192	20～80	6～100
Cs137	30～100	20～120
Co60	50～150	30～200

注：表中“高灵敏度法”一栏表示用微粒胶片＋金属箔增感屏；“低灵敏度法”一栏表示用快速胶片＋荧光增感屏。

选择射线源时，还必须注意 X 射线和 γ 射线的照相灵敏度差异。以 Ir192 为例，Ir192γ 射线和 X 射线透照对比度系数与钢厚度的关系曲线见图 8.2-15。由工艺基础理论得知，对比度 ΔD、不清晰度 U 和颗粒度 Gr 是左右射线照相影像质量的三大基本参数，而对比度 ΔD 又正比于比衬度 C_s，$C_s=\frac{\mu}{1+n}$，从图 8.2-15 可见，对 45 mm 以下的钢板，用 Ir192 透照所得射线底片其对比度不能与 X 射线底片匹敌。例如，对 25 mm，前者的对比度要比后者低 40%。对比度自然影响到像质计（IQI）灵敏度。实验表明，对 25 mm 钢板，用 Ir192γ 射线透照所得 IQI 灵敏度总不如 X 射线加快速胶片法所得灵敏度高。但对 40 mm 和 45 mm 钢板，则两者 IQI 值大致相同。

另一方面，Ir192 的固有不清晰度 U_i 值（0.17）比 400 kV 的 X 射线还大，它分别是 100、150、200、250、300、350 kV 的 X 射线 U_i 值的 3.4、2.4、1.8、1.7、1.4、1.3 倍。此外，还有颗粒性问题。由于 Ir192 有效能量较高，由此引起的胶片颗粒性即胶片噪声也会明显增大，从而干扰薄板射线照相中小缺陷的影像显示。

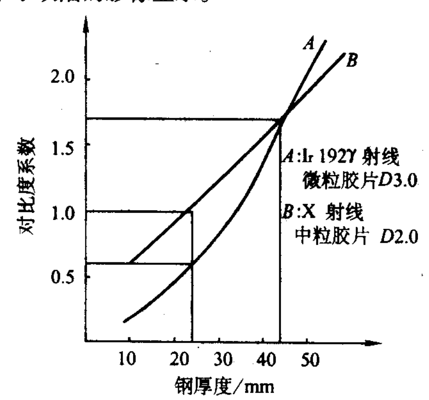


图 8.2-15 γ 射线和 x 射线透照不同钢厚度时所得相对对比度的比较

除了穿透力和灵敏度外，两类设备的不同特点也是需要考虑的因素。

X 射线机具有以下特点：

1）体积较大，以便携式、移动式、固定式依次增大；

2）基本费用和维修费用均较大；

3）能检查 40 mm 以上钢厚度的大 X 射线机成本很高，其发展倾向为移动式而非便携式；

4）X 射线能量可改变，因此对一定的试件厚度可获得最佳能量；

5）X 射线机可用开关切断，故较易实施射线防护；

6）曝光时间一般为几分钟；

7）所有 X 射线机均需电源，有些还需有水源。

γ 射线源则有以下特点：

1）射源尺寸小，可用于 X 射线管头无法接近的现场；

2）不需电源或水源；

3）费用低；

4）曝光时间长，通常需几十分钟，甚至几小时；

5）如果要求高的探伤灵敏度，一般无合适的放射性同位素可产生适于检查轻合金或薄钢试件的射线。

综合上述各个因素，可列举出一些选择射线源的原则：

1）对轻合金和低密度材料，目前尚无合适的 γ 射线源，应用 X 射线作射线源。

2）要透检厚度小于 12 mm 的铁素体或合金钢，除非允许较低的探伤灵敏度，也要选用 X 射线。

3）如要作大量的射线照相，还是用 γ 射线为好，因为曝光时间较长。

4）对厚度大于 150 mm 的铁素体材料，即使用最大的 γ 射源，曝光时间也是很长的，如工作批量大，宜用兆伏级 X 射线。

5）对厚度为 50～150 mm 的铁素体材料，如果使用正确的方法，用 X 射线和 γ 射线可得到相同的灵敏度。



6）对厚度为 15～50 mm 的铁素体材料，用 X 射线总可获得较高的灵敏度，γ 射源的选用则需取决于所要求的探伤灵敏度。

7）对某些困难的现场透照工作，体积庞大的 X 射线机使用不方便可能成为主要问题。

8）只要与容器直径有关的焦距能满足一定的几何不清晰度要求，环形焊缝的透照应尽量选用圆锥靶周向 X 射线机作内透中心法垂直全周向曝光，以提高工效和影像质量。对直径较小的锅炉联箱管或其他管道环焊缝，也可选用小焦点（0.5 mm）的棒阳极 X 射线管作垂直全周向曝光。

9）选用平面靶周向 X 射线机对环焊缝作内透中心法倾斜全周向曝光时，必须考虑射线倾斜角度对焊缝中纵向面状缺陷的检出影响。

（2）X 射线能量的选择

选择 X 射线能量的首要条件应是具有足够的穿透力。随着管电压的升高，X 射线的平均波长变短，有效能量增大，线质变硬，在物质中的衰减系数变小，穿透能力增强。如果选择的射线能量过低，穿透力不够，结果是到达胶片的透射射线强度过小，造成底片黑度不足，灰雾增大，曝光时间过份延长，以至无法操作等一系列现象。

但是，过高的射线能量对射线照相灵敏度有不利影响，随着管电压的升高，衰减系数 μ 减小，对比度 ΔD 降低，固有不清晰度 U_i 增大，底片颗粒度也将增大，其结果是射线照相灵敏度下降。因此，从灵敏度角度考虑 X 射线能量的选择的原则是：在保证穿透力的前提下，选择能量较低的 X 射线。

选择能量较低的射线可以获得较高的对比度，但较高的对比度却意味着较低的透照厚度宽容度，很小的透照厚度差将产生很大的底片黑度差，使得底片黑度值超出允许范围，或是厚度大的部位底片黑度太小，或是厚度小的部位底片黑度太大。因此，在有透照厚度差的情况下，选择射线能量还必须考虑能够得到合适的透照厚度宽容度。

在底片黑度不变的前提下，提高管电压便可以缩短曝光时间，从而可以提高工作效率，但其代价是灵敏度降低。为保证照相质量，标准对使用的最高管电压作出限制，并要求有适当的曝光量。图 8.2-16 为一些材料的透照厚度对应的允许使用的最高管电压。

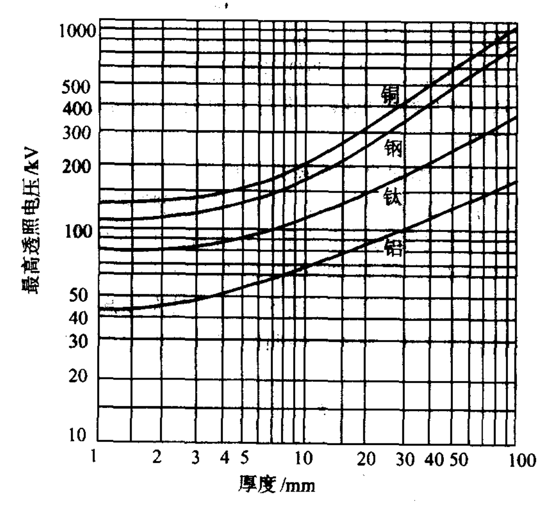


图 8.2-16　最高透照电压与透照厚度的关系

3.2　焦距的选择

为保证射线照相的清晰度，标准对透照距离的最小值有限制，在我国现行标准中，规定透照距离 L_1，与焦点尺寸 d_f 和透照厚度 L_2 应满足以下关系（表 8.2-6）。由于焦距 $F = L_1 + L_2$，所以上述关系式也就限制了焦距 F 的最小值。

表 8.2-6　射线照相中透照距离与焦点尺寸和透照厚度应满足的关系

像质等级	透照距离 L_2	U_g 值
A 级	$L_1 \geqslant 7.5 d_f L_2^{\frac{2}{3}}$	$U_g \leqslant \frac{2}{15} L_2^{\frac{1}{3}}$
AB 级	$L_1 \geqslant 10 d_f L_2^{\frac{2}{3}}$	$U_g \leqslant \frac{1}{10} L_2^{\frac{1}{3}}$
B 级	$L_1 \geqslant 15 d_f L_2^{\frac{2}{3}}$	$U_g \leqslant \frac{1}{15} L_2^{\frac{1}{3}}$

焦距对照相灵敏度的影响主要表现在几何不清晰度上。由几何不清晰度 $U_g = d_f L_2 / (F - L_2)$ 可知，焦距 F 越大，U_g 值越小，底片上的影像越清晰。从公式中还可以看出，在减小 U_g 值这一点上，选择较小的射线源尺寸 d_f，可以得到与增大焦距 F 相同的效果，因此在实际透照中选择焦距时，焦点尺寸是同时考虑的相关因素。

在实际工作中，焦距的最小值通常由诺模图查出。图 8.2-17 为 GB3323 标准 AB 级的诺模图。使用方法如下：在 d_f 线和 L_2 线上分别找到焦点尺寸和透照厚度对应的点，用直线连接这两个点，直线与 L_1 线的交点即为透照距离 L_1 的最小值，而焦距最小值即为 $F_{min} = L_1 + L_2$

例如，焦点尺寸 $d_f = 2$ mm，透照厚度 $L_2 = 30$ mm，则由图 8.2-17 中可查得 $L_1 = 190$ mm，则 $F_{min} = 190 + 30 = 220$ mm

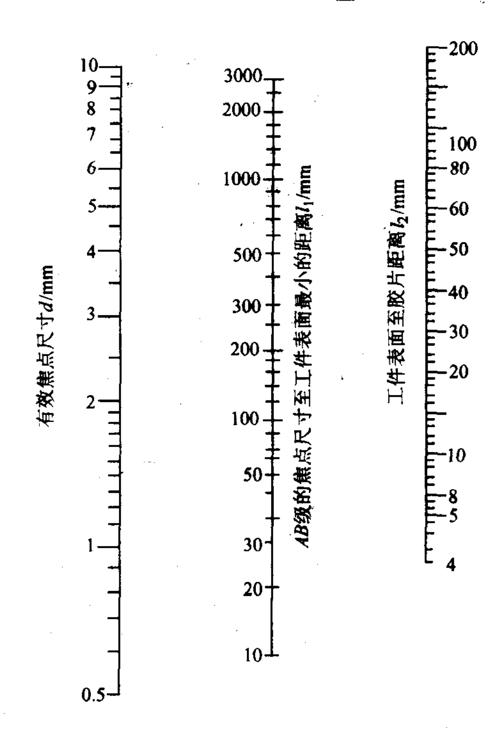


图 8.2-17　确定焦点至工件距离的诺模图

实际透照时一般并不采用最小焦距值，所用的焦距比最小焦距要大得多。这是因为透照场的大小与焦距相关。焦距增大后，匀强透照场范围增大，这样可以得到较大的有效透照长度，同时影像清晰度也进一步提高。

但是焦距也不能太大，因为焦距增大后，按原来的曝光参数透照得到的底片，其黑度将变小。如欲保持底片黑度不变，就必须在增大焦距的同时增加曝光量或提高管电压，而前者会使工作效率降低，后者将对灵敏度产生不利的影响。

焦距的选择有时还与试件的几何形状以及透照方式有关。例如，为得到较大的一次透照长度和较小的横向裂纹检

出角，在双壁单影法透照环缝时，往往选择较小的焦距，而当采用中心内照法时，焦距就是筒体的外半径。

3.3 曝光量的选择与修正

(1) 曝光量的推荐值

曝光量可定义为射线源发出的射线强度与照射时间的乘积。对于X射线来说，曝光量是指管电流 I 与照射时间 t 的乘积（$E=It$），对于γ射线来说，曝光量是指放射源活度 A 与照射时间 t 的乘积（$E=At$）。

曝光量是射线透照工艺中的一项重要参数。射线照相影像的黑度取决于胶片感光乳剂吸收的射线量，在透照时，如果固定各项透照条件（试件尺寸、胶片的相对位置，胶片和增感屏，给定的放射源或管电压）则底片黑度与曝光量有很好的对应关系，因此可以通过改变曝光量来控制底片黑度。

曝光量不只影响影像的黑度，也影响影像的对比度和颗粒度以及信噪比。从而影响底片上可记录的最小细节尺寸。为保证照相质量，曝光量应不低于某一个最小值。推荐使用的曝光量见表8.2-7。

表 8.2-7 推荐的曝光量

方法	胶片类型	曝光量/mA·min
高灵敏度法	超微粒	30
中等灵敏度法	微粒	20
一般灵敏度法	中粒	15

(2)互易律、平方反比定律和曝光因子

互易律是光化学反应的一条基本定律，它指出：决定光化学反应产物质量的条件，只与总的曝光量相关，即取决于辐射强度和时间的乘积，而与这两个因素的单独作用无关。如果不考虑光子强度对感光乳剂显影的引发作用的差异，互易律可引伸为底片黑度只与总的曝光量相关，而与幅射强度和时间分别作用无关。

在射线照相中，当采用铅箔增感或无增感的条件时，遵守互易定律。设产生一定显影黑度的曝光量 $E=It$，当射线强度 I 和时间 t 相应变化时，只要两者乘积 E 值不变，底片黑度不变。而当采用荧光增感条件时，不遵守互易定律，如果 I 和 t 发生变化，尽管 I 与 t 的乘积不变，底片的黑度仍会改变，此现象称为互易律失效。

平方反比定律是物理光学的一条基本定律。它指出：从一点光源发出的辐射线强度 I 与距离 F 的平方成反比，即存在以下关系：$I_1/I_2=(F_2/F_1)^2$。其原理是：在点源的照射方向上任意立体角内取任意垂直截面，单位时间内通过的光量子总数是不变的，但由于截面积与到点源的距离平方成正比，所以单位面积的光量子密度，即辐射强度与距离平方成反比。

互易律给出了在底片黑度不变的前提下，射线强度与曝光时间相互变化的关系；平方反比定律给出了射线强度与距离之间的变化关系，将以上两个定律结合起来，可以得到曝光因子的表达式。

已知X射线管的辐射强度为：

$$I_T=KiZV^2 \tag{8.2-14}$$

在给定X射线管，给定管电压的条件下，K、Z 和 V 成为常数，上式可改写为：

$I_T=KZV^2i=ki$（k 为常数）

即辐射强度 I 仅与管电流 i 成正比，引入平方反比定律，则辐射场中任意一点处的强度为：

$$I=ki/F^2 \tag{8.2-15}$$

由互易律可知，欲保持底片黑度不变，只需满足：

$$E=It=I_1t_1=I_2t_2=\cdots \tag{8.2-16}$$

将式（8.2-15）代入式（8.2-16），消去常数 k，即得X射线照相曝光因子 Ψ_x：令 $\frac{kit}{F_2}=\Psi'_x$（Ψ'_x 为常数）于是有 $\frac{It}{F_2}=\frac{\Psi'_x}{k}=\Psi_x$

$$\Psi_x=It/F^2=I_1t_1/F_1{}^2=I_2t_2/F_2{}^2=\cdots \tag{8.2-17}$$

同理，可推导出γ射线照相的曝光因子：

$$\Psi_\gamma=A/F^2=A_1t_1/F_1{}^2=A_2t_2/F_2{}^2=\cdots\cdots \tag{8.2-18}$$

曝光因子清楚地表达了射线强度，曝光时间和焦距之间的关系，通过式（8.2-17）和式（8.2-18）可以方便地确定上述三个参量中的一个或两个发生改变时，如何修正其他参量。

(3) 利用曝光因子的曝光量修正计算

利用曝光因子对射线强度，曝光时间或焦距的修正计算可见以下两例。

例1 用X射线机透照某试件，第一次，透照管电压为200 kV，管电流为4 mA，曝光时间为4 min，焦距为600 mm，第二次透照时管电压不变，决定将焦距变为900 mm，如欲保持底片黑度不变，如何选择管电流和时间？

解：已知 $I_1=4$ mA，$t_1=4$ min，$F_1=600$ mm，$F_2=900$ mm，求 I_2t_2

由式（8.2-17）：$I_1t_1/F_1^2=I_2t_2/F_2{}^2$

得 $I_2t_2=I_1t_1F_2{}^2/F^2=4\cdot900^2/600=36$ mA·min

第二次透照的曝光量应为36 mA·min，可选择管电流6 mA，曝光时间6 min，或管电流4 mA；曝光时间9 min。

例2 用Ir192γ射线源透照直径1 m的环焊缝，曝光时间为24 min，得到的底片黑度恰好满足要求，60天后仍用该了射线源透照同样厚度的直径为1.2 m的环焊缝，问曝光时间应为多少？

解：已知 $t_1=24$ min，$F_1=500$ mm，$F_2=600$ mm

Ir192半衰期取75天，则60天前后，源放射强度之比

$A_2/A_1=(1/2)^n$，$n=60/75=0.8$

$A_2/A_1=(1/2)^{0.8}$，$n=0.574$

由式（8.2-18）：$A_1t_1/F_1{}^2=A_2t_2/F_2{}^2$

得

$$t_2=\frac{A_1}{A_2}\frac{F_2{}^2}{F_1{}^2}t_1=\frac{1}{0.574}\times\frac{600^2}{500^2}\times24=60.2\ \text{min}$$

曝光时间应为60.2 min。

(4) 利用胶片特性曲线的曝光量修正计算

利用胶片特性曲线可进行其他类型的曝光量修正计算，现介绍如下。

1) 底片黑度改变的曝光量修正　在其他条件保持一定的情况下，如需改变底片黑度，可根据胶片特性曲线上黑度的变化与曝光量的对应关系，对原曝光量进行修正。例如所用胶片（D_7）特性曲线如图8.2-18所示，给定曝光量15 mA·min时，被检区黑度为1.2，现为提高对比度，欲将黑度提高到2.0，则由特性曲线知黑度变化时的曝光量修正系数。

$$\Psi_D=\frac{E_{2.0}}{E_{1.2}}=10^{2.28-2.08}=10^{0.2}$$

故获得黑度2.0时所需正确曝光量为：

$$E_2=E_1\Psi_D=15\times10^{0.2}\approx24\ \text{mA·min}$$

2) 胶片类型改变的曝光量修正　当使用不同类型的胶片进行透照而需达到原胶片一样的黑度时，可利用这两种胶片的特性曲线按达到同一黑度时的曝光量之比来修正原曝光量。

例如：透照某工件，原用天津Ⅲ型胶片，曝光量12 mA·min，所得底片黑度为2.0。现改用天津Ⅴ型胶片，求获得相同黑度

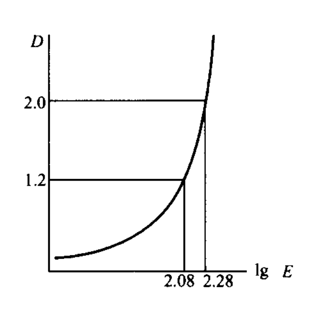


图 8.2-18　黑度改变时的曝光量修正

时所需曝光量（假定所用胶片特性曲线如图 8.2-19 所示）。

当黑度同为 2.0 时，V 型胶片与Ⅲ型胶片的曝光量之比

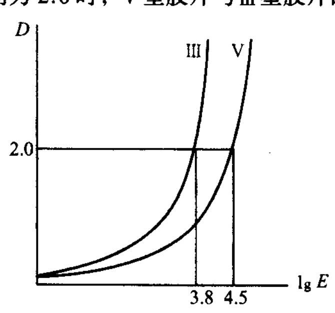


图 8.2-19　胶片类型改变时曝光量的修正

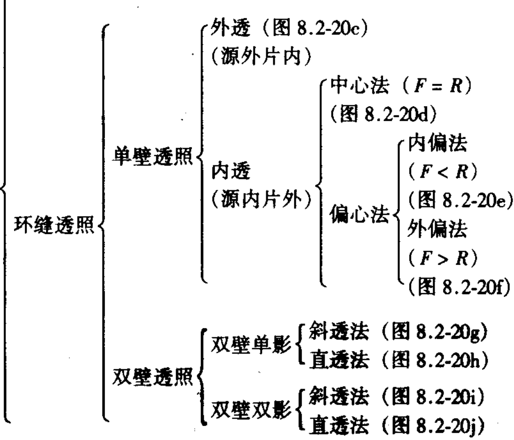
$$\Psi_f = \frac{E_v}{E_{III}} = 10^{4.5-3.8} = 10^{0.7}$$

故用 V 型胶片时，达到 $D = 2.0$ 的曝光量 $E_v = E_{III}\,\Psi_f = 12 \times 10^{0.7} = 60$ mA·min。

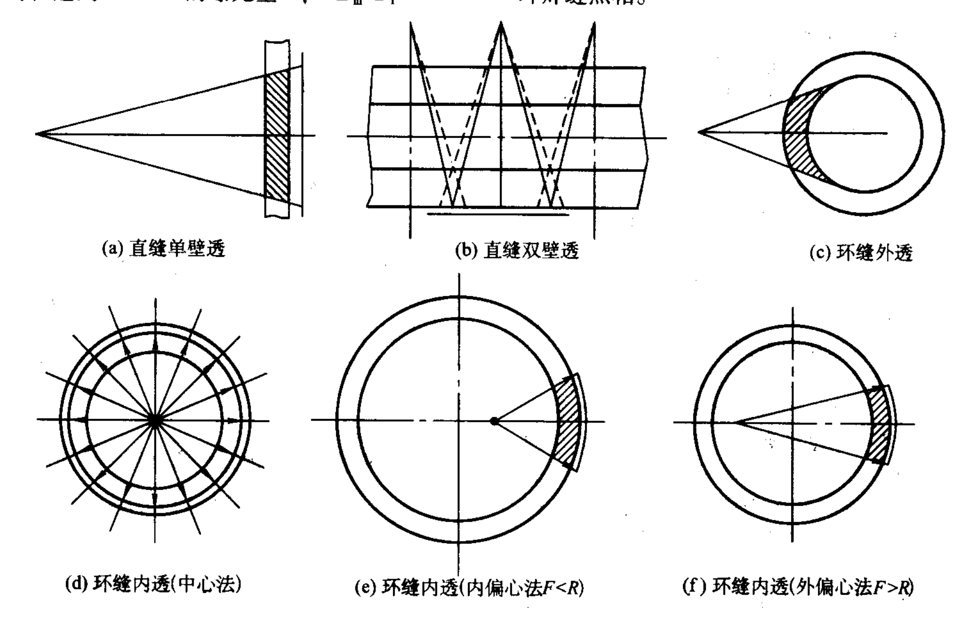
3.4　透照方式的选择和一次透照长度的计算

3.4.1　透照方式选择

对接焊缝射线照相的基本透照方式如下：

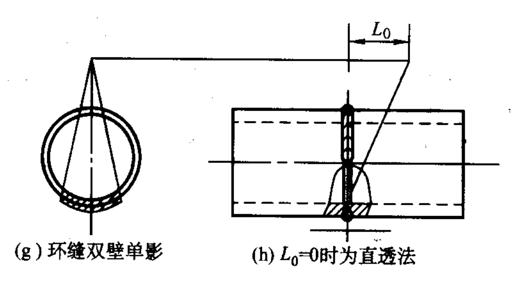


透照布置见图 8.2-20。这些透照方式分别适用于不同的场合，其中单壁透照是最常用的透照方法；双壁透照一般用在射源或胶片无法进入内部的小直径容器和管道的焊缝照相；双壁双影法一般只用于直径在 89 mm 以下的管子的环焊缝照相；双壁双影直透法则多用于直径小于 20 mm 的管子的环焊缝照相。



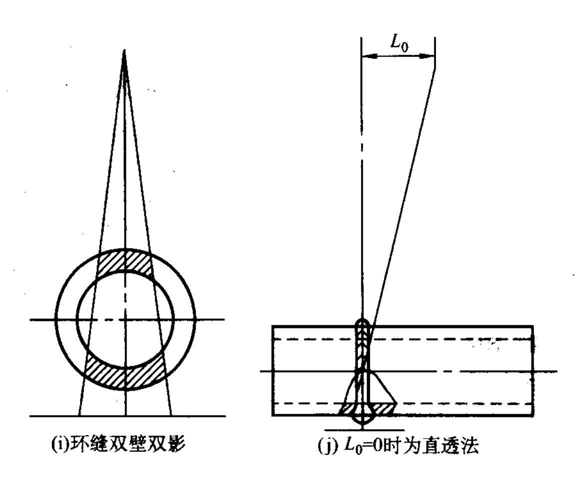
(a) 直缝单壁透　(b) 直缝双壁透　(c) 环缝外透

(d) 环缝内透(中心法)　(e) 环缝内透(内偏心法$F<R$)　(f) 环缝内透(外偏心法$F>R$)



(g) 环缝双壁单影　(h) L_0=0时为直透法

图 8.2-20　常用的对接焊缝透照模式



(i)环缝双壁双影 (j) L_0=0时为直透法

续图 8.2-20

选择透照方式时，应综合考虑各方面的因素，权衡择优。有关因素包括以下几点。

1）照相灵敏度　在照相灵敏度存在明显差异的情况下，应选择灵敏度较高的透照方式。例如单壁透照的灵敏度明显高于双壁透照，在两种方式都能使用的情况下无疑应选择前者。

2）缺陷检出特点　有些透照方式特别适合于检出某些种类的缺陷，可根据实际情况选用。例如，源在外的透照方式与源在内的透照方式相比，前者对容器内壁表面裂纹有更高的检出率；双壁透照的直透法比斜透法更容易检出未焊透缺陷。

3）透照厚度差和横向裂纹检出　较小的透照厚度差和横向裂纹检出角有利于提高底片质量和裂纹检出率。环缝透照时，在焦距和一次透照长度相同的情况下，源在内透照法比源在外透照法具有更小的透照厚度差和横裂检出角，从这一点看，前者比后者优越。

4）一次透照长度　各种透照方式的一次透照长度各不相同，选择一次透照长度较大的透照方式可以提高检测速度和工作效率。

5）操作方便性　一般说来，对容器照相，源在外的操作更方便一些。而在球罐 X 射线照相时，上半球位置源在外透照较方便，下半球位置源在内透照较方便。

6）试件及探伤设备具体情况　透照方式的选择还与试件及探伤设备情况有关。例如，当试件直径过小时，源在内透照可能不能满足几何不清晰度的要求，因而不得不采用源在外的透照方式。使用移动式 X 射线机只能采用源在外的透照方式。使用 γ 射线源或周向 X 射线机时，选择源在内中心透照法对环焊缝周向曝光，更能发挥设备的优点。

值得强调的是，环焊缝照相的各种透照方式中，以源在内中心透照周向曝光法为最佳，该方法透照厚度均一，横裂检出角为 0，底片黑度、灵敏度俱佳，缺陷检出率高，且一次透照整条环缝，工作效率高，应尽可能选用。

3.4.2　一次透照长度计算

一次透照长度，即焊缝射线照相一次透照的有效检验长度，对照相质量和工作效率同时产生影响。显然，选择较大的一次透照长度可以提高效率，但在大多数情况下，透照厚度比和横向裂纹检出角随一次透照长度的增加而增大，这对射线照相质量是不利的。

实际工作中一次透照长度选取受两个方面因素的限制，一个是射线源的有效照射场的范围，一次透照长度不可能大于有效照射场的尺寸；另一个是射线照相标准的有关规定间接限制了一次透照长度的大小。

以 GB3323—87 标准为例，标准规定了透照厚度比 K 值：纵缝 A 级和 AB 级 K 值不大于 1.03，B 级 K 值不大于 1.01。环缝 A 级和 AB 级 K 值一般不大于 1.1，B 级不大于 1.06。K 值与横向裂纹检出角 θ 有关，由图 8.2-21 可见：$\theta=\cos^{-1}(1/K)$。而 θ 又与一次透照长度 L_3 有关，所以 L_3 的大小要按标准的规定通过计算求出。

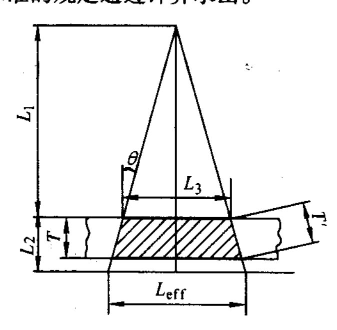


图 8.2-21　焊缝透照厚度比示意图

透照方式不同，L_3 的计算公式也不同。图 8.2-20 所示的各种透照方式中，双壁双影法的一次透照有效检出范围，主要由其他因素决定，一般不需要计算 L_3。除此以外的各种透照方式的一次透照长度 L_3，以及相关参量如搭接长度 ΔL，有效评定长度 L_{eff}，最少曝光次数 N 等的计算方法介绍如下：

（1）直缝透照

直缝即平板对接焊缝或筒体纵缝，由图 8.2-21 有

$$K=\frac{T'}{T}=\frac{1}{\cos\theta}\text{即}\ \theta=\cos^{-1}(1/K) \tag{8.2-19}$$

$$L_3=2L_1\operatorname{tg}\theta \tag{8.2-20}$$

A 级、AB 级：$K\leqslant1.03$，$\theta\leqslant13.86°$，$L_3\leqslant0.5L_1$

B 级：$K\leqslant1.01$，$\theta\leqslant8.07°$，$L_3\leqslant0.3L_1$

搭接长度和有效评定长度的计算：

搭接长度是指一张底片与相邻底片重迭部分的长度，有效评定长度是指一次透照检验长度在底片上的投影长度。实际工作中应知道这两项数据以确定胶片的使用长度和底片的有效评定范围。

搭接长度 ΔL 计算式可由相似三角形关系推出：

$$\Delta L=L_2L_3/L_1 \tag{8.2-21}$$

当 $L_3=0.5L_1$ 时，$\Delta L=0.5L_2$；当 $L_3=0.3L_1$ 时，$\Delta L=0.3L_2$。

底片的有效评定长度 $L_{eff}=L_3+\Delta L$

实际透照时，如搭接标记放在射源侧，则底片上搭接标记之间长度即有效评定长度。如搭接标记放在胶片侧（例



如，按图 8.2-20b 的方式双壁单影透照纵焊缝）则底片上搭接标记以外 ΔL 长度属有效评定范围。

（2）环缝单壁外透法

采用外透法 100%透检环焊缝时，满足一定厚度宽容度的最少曝光次数 N 可由下式确定（参照图 8.2-22）：

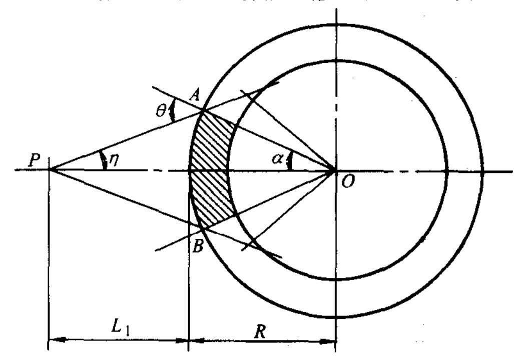


图 8.2-22 单壁外透法

$$\left.\begin{aligned} N &= \frac{180°}{\alpha} \\ \alpha &= \theta - \eta \\ \theta &= \cos^{-1}\frac{1+(K^2-1)\ T/D_0}{K} \\ \eta &= \sin^{-1}\left(\frac{D_0}{D_0+2L_1}\sin\theta\right) \end{aligned}\right\} \quad (8.2\text{-}22)$$

当 $D_0 >> T$ 时，$\theta \approx \cos^{-1}K^{-1}$

式中，α 为与 $AB/2$ 对应的圆心角；θ 为影像最大失真角；η 为有效半辐射角；K 为透照厚度比；T 为工件厚度；D_0 为容器外直径。

由（8.2-22）式可导出不同 K 值时的 θ 角计算式：

$$\left.\begin{aligned} \theta_{K1.1} &= \cos^{-1}\frac{0.21T + D_0}{1.1D_0} \\ \theta_{K1.06} &= \cos^{-1}\frac{0.21T + D_0}{1.06D_0} \end{aligned}\right\} \quad (8.2\text{-}23)$$

当 $T << D_0$ 时，有

$$\left.\begin{aligned} \theta_{K1.1} &= \cos^{-1}\frac{1}{1.1} = 24.63° \\ \theta_{K1.06} &= \cos^{-1}\frac{1}{1.06} = 19.37° \end{aligned}\right\} \quad (8.2\text{-}24)$$

求出了满足 K 值要求的环焊缝最少曝光次数，就可进一步求出射源侧焊缝的一次透照长度（即外等分长度）L_3 和胶片侧焊缝的等分长度 L_3'，以及底片上有效评定长度 L_{eff} 和相邻两片的搭接长度 ΔL：

$$L_3 = \frac{\pi D_0}{N}$$

$$L_3' = \frac{\pi D_i}{N} \quad D_i - 容器内直径$$

$$\Delta L \approx 2T\tan\theta$$

$$L_{eff} = \frac{\Delta L}{2} + L_3 + \frac{L_x}{2} \quad (8.2\text{-}25)$$

实际透照时，如搭接标记放在射源侧焊缝透检区两端，则底片上搭接标记之间的长度范围即有效评定长度 L_{eff}，毋须计算。

图 8.2-23 表示外透法 100%透照环焊缝，K 取 1.1 时的最少曝光次数的曲线图。图中横标表示 T/D_0；纵标表示 D_0/L_1，由式（8.2-26）算出。

$$\frac{D_0}{L_1} = \left\{\frac{1}{2}\left[\frac{\sin\theta}{\sin(\theta-\alpha)} - 1\right]\right\}^{-1} \quad (8.2\text{-}26)$$

从图 8.2-23 可见环缝外透法中的几何参数变化特点：当透照距离 L_1 减小时，若透照长度 L_3 不变，则 K 值、θ 角增大；若 K 值、θ 角不减小，则一次透照长度 L_3 缩短。而当透照距离 L_1 增大时，情况相反，当 L_1 趋向无穷大时，透照弧长所对应的圆心角即与壁厚无关，其极限值等于影像最大失真角 θ 的 2 倍。若 θ 取 15°或 18°，则此环缝至少应摄片 12 张或 10 张，用公式表示即：$L_1 \to \infty$，$\alpha \to \theta$

因为：$N = \frac{180°}{\alpha}$，而 $\theta = 15°$ 或 $\theta = 18°$

所以：$N_{min} = 12$ 或 $N_{min} = 10$

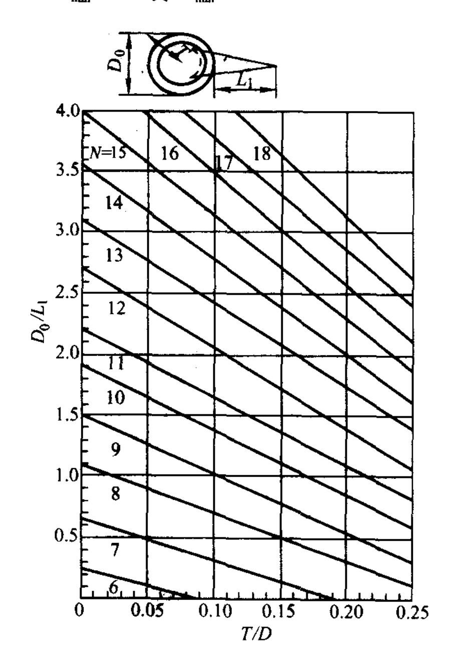


图 8.2-23 环缝外透法 $K = 1.1$ 时的最少曝光次数

（3）内透中心法（$F = R$）

采用此法时，射源或焦点位于容器或圆筒或管道中心，胶片或整条或逐张连接覆盖在整圈环缝外壁上，射线对焊缝作一次性的周向曝光。（图 8.2-24），这种透照布置，透照厚度比 $K = 1$，横向裂纹检出角 $\theta \approx 0$，一次透照长度为整条环缝长度。

（4）内透偏心法（$F < R$）

用 $F < R$ 的偏心法 100 %透检的最少曝光次数 N 和一次透照长度 L_3 由下式确定（参照图 8.2-25）

$$\left.\begin{aligned} N &= \frac{180°}{\alpha} \\ \alpha &= \theta - \eta \\ \theta &= \cos^{-1}\frac{1+(K^2-1)\ T/D_0}{K} \\ \eta &= \sin^{-1}\left(\frac{D_0}{D_0-2F}\sin\theta\right) \end{aligned}\right\} \quad (8.2\text{-}27)$$

$D_0 >> T$ 时，$\theta \approx \cos^{-1}K^{-1}$

$$L_3' = \frac{\pi D_0}{N}$$

$$L_3 = \frac{\pi D_i}{N}$$

当 $F < R$ 时，随着焦点偏离圆心距离的增大，或焦距 F 的缩短，若分段曝光的一次透照长度 L_3 一定，则透照厚度比 K 值增大，影像失真角 θ 也增大；反之，若 K 值、θ 要求一定，则一次透照长度 L_3 缩短。

（5）内透偏心法（$F > R$）

用 $F > R$ 的偏心法透检的最少曝光次数 N 和一次透照

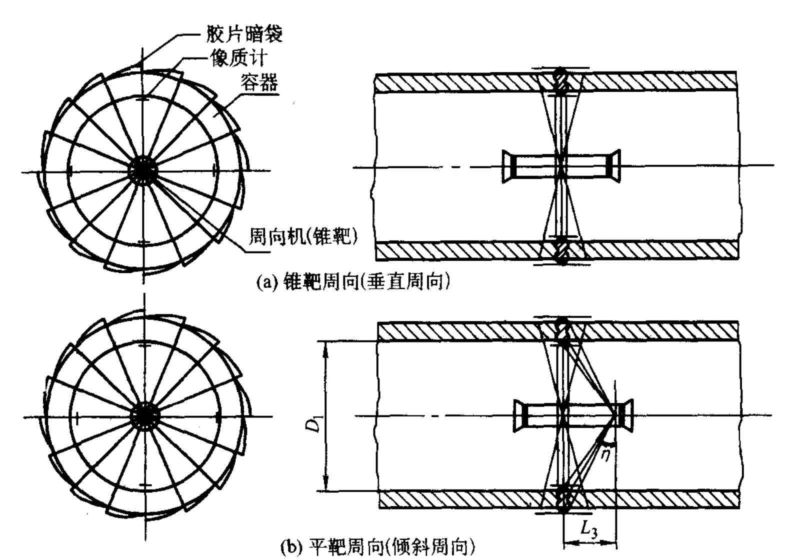


图 8.2-24 内透中心法

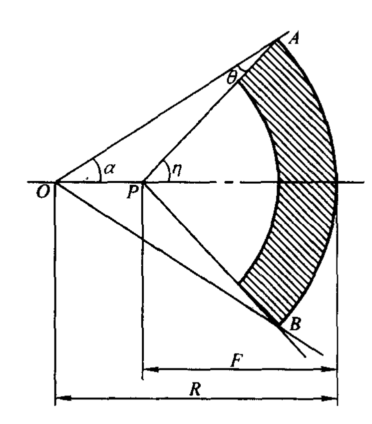


图 8.2-25 内透偏心法 $F<R$ 时 N 的确定

$$\left.\begin{aligned}N&=\frac{180^\circ}{\alpha}\\\alpha&=\theta+\eta\\\theta&=\cos^{-1}\frac{1+(K^2-1)\ T/D}{K}\\\eta&=\sin^{-1}\left(\frac{D_0}{2F-D_0}\sin\theta\right)\end{aligned}\right\}\qquad(8.2\text{-}28)$$

$D_0>>T$ 时，$\theta\approx\cos^{-1}K^{-1}$

$$L_3'=\frac{\pi D_0}{N}$$

$$L_3=\frac{\pi D_i}{N}$$

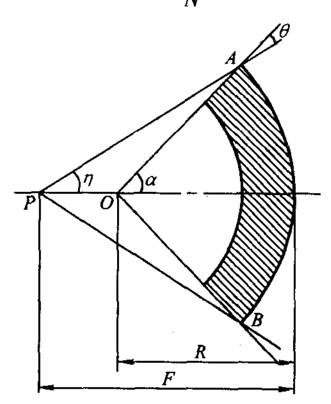


图 8.2-26 内透偏心法 $F>R$ 时 N 的确定

长度 L_3。由下式确定（参照图 8.2-26）：

当 $F>R$ 时，焦点位置引起的相关几何参数变化也以圆心为准。当 F 增大，若 L_3 不变，则 K 增大、θ 增大；当 F 减小，若 K、θ 不变，则有 L_3 增大。

用内透偏心法时，在满足 U_g 的前提下，焦点靠近圆心位置能增加有效透照长度。

但不管是 $F<R$ 或 $F>R$ 的偏心法，如果使用普通的定向机照射，一次可检范围往往取决于 X 射线机的有效照射场范围。

(6) 双壁单影法

100% 透检环焊缝时的最少曝光次数 N 和一次透照长度 L_3 由下式求出（参照图 8.2-27）：

$$\left.\begin{aligned}N&=\frac{180^\circ}{\alpha}\\\alpha&=\theta+\eta\\\theta&=\cos^{-1}\frac{1+(K^2-1)\ T/D}{K}\\\eta&=\sin^{-1}\left(\frac{D_0}{2F-D_0}\sin\theta\right)\end{aligned}\right\}\qquad(8.2\text{-}29)$$

$D_0>>T$ 时，$\theta\approx\cos^{-1}K^{-1}$

$$L_3=\frac{\pi D_0}{N}$$

图 8.2-27 双壁单影法中 N 的确定

对双壁单影法中的摄片张数可作如下讨论：若考虑透照有效范围最大，即焦距等于管子外径而 T/D_0 甚小的情况，则最大透照有效长度 L_3 所对应的圆心角 2α 与壁厚无关，等于影像失真角 θ 的 4 倍，即 $(2\alpha)_{max}=4\theta$，因 $N=\frac{180^\circ}{\alpha}$，若 θ 取 15°或 18°，则最少摄片张数应为 6 张或 5 张。另一方面，当透照有效范围最小，即焦距无限大时，最小透照有效长度 L_3 所对应的圆心角 2α 就与管子形状无关，等于失真角 θ 的



2倍，即 $(2\alpha)_{min}=2\theta$，因 $N=\dfrac{180°}{\alpha}$，若 θ 取15°或18°，则最多摄片张数也不必超过12张或10张。上述情况用公式表示即：$F\to D$ 时，$\alpha\to 2\theta$

$\because N=\dfrac{180°}{\alpha}$，而 $\theta=15°$ 或 $\theta=18°$　　$\therefore N_{min}=6$ 或 5；

$F\to\infty$ 时，$\alpha\to\theta$

$\because N=\dfrac{180°}{\alpha}$，而 $\theta=15°$ 或 $\theta=18°$　　$\therefore N_{min}=12$ 或 10；

一次透照长度计算的例题如下。

例1　按GB3323标准AB级要求透照壁厚为40 mm的容器纵缝，透照焦距为600 mm。求一次透照长度和搭接长度为多少？

解：已知 $F=600$ mm，$K=1.03$，$L_2=40$ mm，$L_1=F-L_2=600-40=560$ mm

$$\theta=\cos^{-1}\left(\frac{1}{K}\right)=\cos^{-1}\left(\frac{1}{1.03}\right)=13.86°$$

$$L_3=2L_1\tan\theta=2\times560\times\tan13.86°=276\ \text{mm}$$

$$\Delta L=L_2\times L_3/L_1=40\times276/560=20\ \text{mm}$$

一次透照长度 L_3 为276 mm，搭接长度 ΔL 为20 mm。

例2　用单壁外透法100%透照壁厚25 mm，外径1 250 mm的容器环缝。焦点到工件表面距离为700 mm，求满足 $\Delta T/T=10\%$ 的一次透照长度 L_3 和胶片侧等分长度 L_3'；实际透照所使用的胶片长度应为多少？

解：已知 $D_0=1\ 200$ mm，$K=1.1$，$L_1=700$ mm，$T=25$ mm，$D_i=D_0-2T=1\ 250-2\times25=1\ 200$ 当 $\dfrac{D_0}{T}\geqslant30$ 时，即可认为 $D_0>>T$。此时求 θ 值采用精确式和简化式的误差小于1°，这一误差在工程上是允许的。本题 $\dfrac{D_0}{T}=50$，所以可以采用简化式计算 θ。

$$\theta=\cos^{-1}\left(\frac{1}{K}\right)=\cos^{-1}\left(\frac{1}{1.1}\right)=24.6°$$（精确计算 $\theta=\cos^{-1}\dfrac{1+(K^2-1)\ T/D_0}{K}=24.1°$）

$$\eta=\sin^{-1}\left(\frac{D_0}{D_0+2L_1}\sin\theta\right)$$

$$=\sin^{-1}\left(\frac{1\ 250}{1\ 250+2\times700}\sin24.6°\right)=11.32°$$

$$N=\frac{180°}{a}=\frac{180°}{24.6-11.32}=13.55\approx14$$

$$L_3=\frac{\pi D_0}{N}=\frac{3.14\times1\ 250}{14}=280.35\approx281\ \text{mm}$$

$$L_3'=\frac{\pi D_i}{N}=\frac{3.14\times1\ 200}{14}=269.14\approx270\ \text{mm}$$

$$\Delta L_{\approx}2T\tan\theta=2\times25\times\tan24.6°=22.89\approx23\ \text{mm}$$

所使用的胶片长度 L 应大于 $L_3+\Delta L=281+23=304$ mm。考虑到贴片位置误差，以选择长度 $L=360$ mm 的胶片为宜。

一次透照长度 L_3 为281 mm，胶片侧等分长度 L_3 为270 mm，实际透照使用胶片的长度选择360 mm。

3.5 曝光曲线的制作及应用

在实际工作中，通常根据工件的材质与厚度来选取射线能量、曝光量以及焦距等工艺参数，上述参数一般是通过查曝光曲线来确定的。曝光曲线是表示工件（材质、厚度）与工艺规范（管电压、管电流、曝光时间，焦距、暗室处理条件等）之间相关性的曲线图示。但通常只选择工件厚度、管电压和曝光量作为可变参数，其他条件必须相对固定。

曝光曲线必须通过试验制作，且每台X射线机的曝光曲线各不相同，不能通用，因为即使管电压、管电流相同，如果不是同一台X射线机，其线质和照射率是不同的。原因是：①加在X射线管两端的电压波形不同（半波整流、全波整流、倍压整流及直流恒压等），会影响管内电子飞向阳极的速度和数量；②X射线管本身的结构、材质不同，会影响射线从窗口出射时的固有吸收；③管电压和管电流的测定有误差。此外，即使是同一台X射线机，随着使用时间的增加，管子的灯丝和靶也可能老化，从而引起射线照射率的变化。

因此，每台X射线机都应有曝光曲线，作为日常透照控制线质和照射率、即控制能量和曝光量的依据，并且在实际使用中还要根据具体情况作适当修正。

3.5.1 曝光曲线的构成和使用条件

横坐标表示工件的厚度，纵坐标表示管电压，以曝光量为变化参数的曲线称为管电压-厚度（$kV-T$）曝光曲线；若纵坐标用对数刻度表示曝光量，管电压为变化参数，所构成的曲线则称为曝光量-厚度（$E-T$）曝光曲线。几种典型的曝光曲线图例见图8.2-28～图8.2-30。

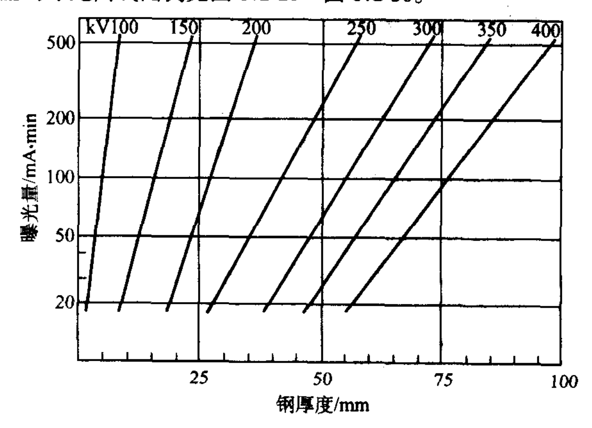


图8.2-28　曝光曲线图例（1）

100～400 kVX射线，D7胶片，焦距1 000 mm，$D\approx2.0$ 铅箔增感

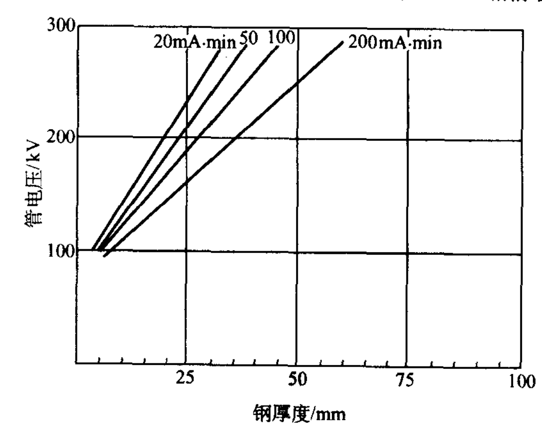


图8.2-29　曝光曲线图例（2）

100～300 kVX射线，

D7胶片，焦距1000 mm，$D=2.0$ 铅箔增感

任何曝光曲线只适用于一组特定的条件，这些条件包括：

1）所使用的X射线机（相关条件：高压发生线路及施加波形、射源焦点尺寸及固有滤波）；

2）一定的焦距（常取700或800 mm）；

3）一定的胶片类型（通常为微粒、高反差胶片）；

4）一定的增感方式（屏型及前后屏厚度）；

5）所使用的冲洗条件（显影配方、温度、时间）；

6）基准黑度（通常取1.8或2.0）

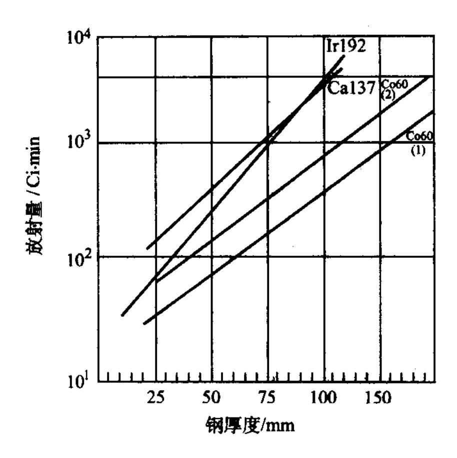


图 8.2-30 曝光曲线图例（3）

γ射线源，D7胶片，$D=2.0$，射线源到胶片距离 500 mm，VC显影液，显影 5 min，射线源：Ir192线铅屏，Ca137，铅屏：Co60（1）铜屏，Co60（2）铅屏

上述条件必须在曝光曲线图上予以注明。

当实际拍片所使用的条件与制作曝光曲线的条件不一致时，必须对曝光量作相应修正。

这类曝光曲线一般只适用于透照厚度均匀的平板工件，而对厚度变化较大的工件如形状复杂的铸件等，只能作为参考。

3.5.2 曝光曲线的制作

曝光曲线是在机型、胶片、增感屏、焦距等条件一定的前提下，通过改变曝光参数（固定 kV、改变 mA·min 或固定 mA·min，改变 kV）透照由不同厚度组成的钢阶梯试块，根据给定冲洗条件洗出的底片所达到的某一基准黑度（如为 1.8 或 2.0），来求得 kV、mA·min、T 三者之间关系的曲线。

所使用的阶梯块面积不可太小，其最小尺寸应为阶梯厚度的 5 倍，否则散射线将明显不同于均匀厚度平板中的情况。另外阶梯块的尺寸应明显大于胶片尺寸，否则要作适当遮边（图 8.2-31）。

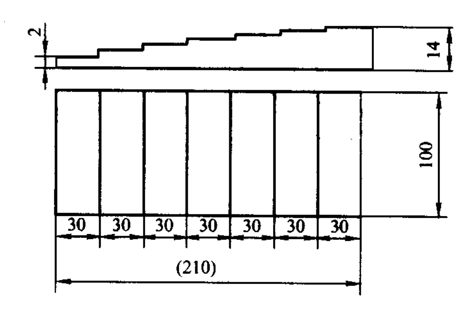


图 8.2-31 曝光用阶梯试块

按有关透照结果绘制 $E-T$ 曝光曲线的过程如下。

（1）绘制 $D-T$ 曲线

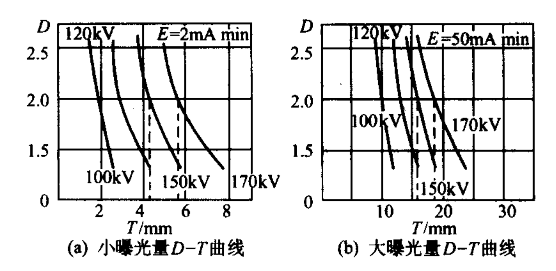
采用较小曝光量、不同管电压拍摄阶梯试块，获得第一组底片。再采用较大曝光量，不同管电压拍摄阶梯试块，获得第二组底片，用黑度计测定获得透照厚度与对应黑度的两组数据，绘制出 $D-T$ 曲线图（图 8.2-32）。

（2）绘制 $E-T$ 曲线

选定一基准黑度值，从两张 $D-T$ 曲线图中分别查出某一管电压下对应于该黑度的透照厚度值。在 $E-T$ 图上标出这两点，并以直线连接即得该管电压的曝光曲线（图 8.2-33）。

3.5.3 曝光曲线的使用

从 $E-T$ 曝光曲线上求取透照给定厚度所需要的曝光量，一般都采用所谓“一点法”，即按射线中心透照最大厚



(a) 小曝光量 $D-T$ 曲线　(b) 大曝光量 $D-T$ 曲线

图 8.2-32 $D-T$ 曲线

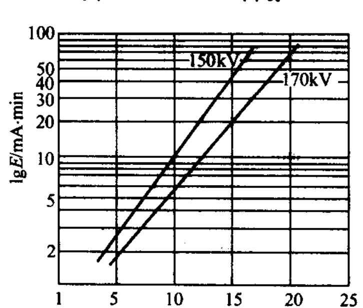


图 8.2-33 $E-T$ 曝光曲线

度确定与某一 kV 相对应的 E。例如，最大透照厚度为 12 mm 时，查图 8.2-33 的 $E-T$ 曲线，可使用的曝光参数为 150 kV，20 mA·min 或 170 kV，9 mA·min。

当需考虑厚度宽容度时，可用“两点法”或“对角线法”确定透照一定厚度范围达到规定黑度范围的曝光量。

用“两点法”取值的要点如下（参阅图 8.2-34）。

1）由被检焊缝确定透照最小厚度 T 和最大厚度 T_A；

2）在 $E-T$ 曝光曲线图横坐标上找出 T、T_A 两点，由此作垂线与各 kV 线相交；

3）由斜线上各交点作出横轴平行线与纵坐标相交；

4）由纵坐标各交点求出与各 KV 值相应的达到同一基准黑度 D，（如 $D_1=1.8$）的曝光量比值 ψ'；

5）由使用胶片特性曲线找出与标准规定的黑度上下限值 D_2、D_1 相应的曝光量比值 ψ（$=10^{\Delta \lg E}$）；

6）比较 ψ' 与 ψ 的值，务使 $\psi' \leqslant \psi$；

7）取 ψ' 最接近 ψ 的 kV 值作为满足厚度宽容度的管电压。

所谓“对角线法”就是按图 8.2-34 取曝光曲线图中特征矩形对角线指示值，此时 $\psi'=\psi$（$\psi'_{D=D_1}=\dfrac{E_{TA}}{E_T}=\psi=10^{\Delta \lg E}\psi'_{D=D_1}=\dfrac{E_{TA}}{E_T}=\psi=10^{\Delta \lg E}$）。若图中无现成对角线，可按插入法近似求出。

3.6 散射线的控制

3.6.1 散射线的来源和分类

射线在穿透物质过程中与物质相互作用会产生吸收和散射，其中散射主要是由康普顿效应造成的。与一次射线相比，散射线的能量减小，波长变长，运动方向改变。散射比 n 定义为散射线强度 I_s，与一次射线强度 I_p 之比，即 $n=I_s/I_p$。

产生散射线的物体称作散射源，在射线透照时，凡是被射线照射到的物体，例如试件、暗盒、桌面、墙壁、地面，甚至空气都会成为散射源。其中最大的散射源往往是试件本身（图 8.2-35）。

按散射的方向对散射线分类，可将来自暗盒正面的散射称为“前散射”，将来自暗盒背面的散射称为“背散射”，还有一种散射称为“边蚀散射”，是指试件周围的射线向试件背后的胶片散射，或试件中的较薄部位的射线向较厚部位散射，这种散射会导致影像边界模糊，产生低黑度区域的周边被侵蚀，面积缩小的所谓“边蚀”现象。

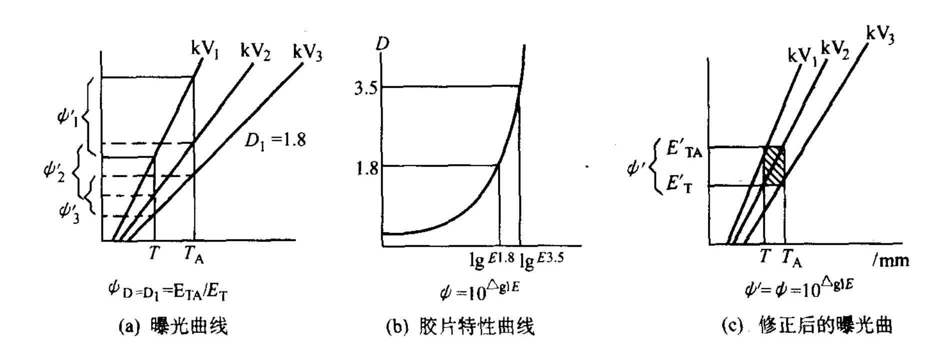


图 8.2-34 按"两点法"确定可用 kV 和 mA·min

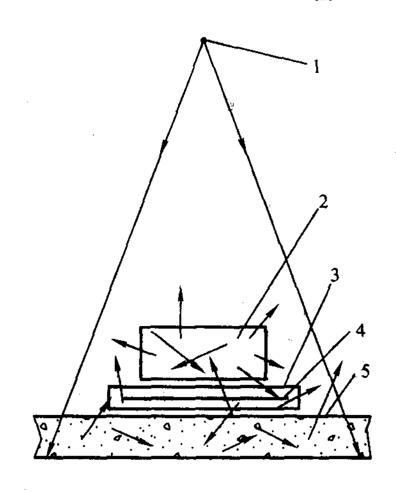


图 8.2-35 散射线产生示意图

1—射线源；2—工件；3—胶片暗盒；4—胶片；5—地面；

3.6.2 散射比的影响因素

图 8.2-36 给出了两个固定条件下焦距对散射比的影响。由图可知，在实际使用的焦距范围内，焦距的变化对散射比几乎没有影响。

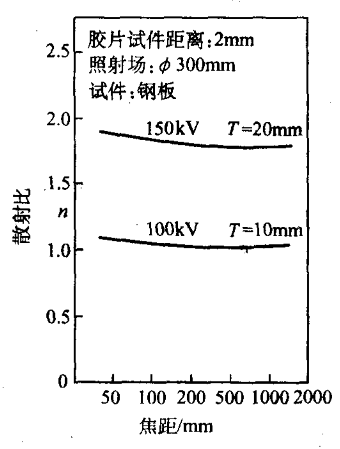


图 8.2-36 焦距对散射比的影响

图 8.2-37 给出了照射场大小对散射比的影响，纵轴刻度用散射比与照射场无穷大时的散射比的百分率表示。由图可知，当照射场较小时，散射比随照射场的增大而增大，当照射场直径超过 50 mm 后，即使照射场再增大，散射比也基本保持不变。因此，除非是用极小的照射场透照，照射场大小对散射比几乎没有影响。

平板试件透照的散射比与线质和试件厚度的关系见图 8.2-38，由图可知，在工业射线照相应用范围散射比随射线

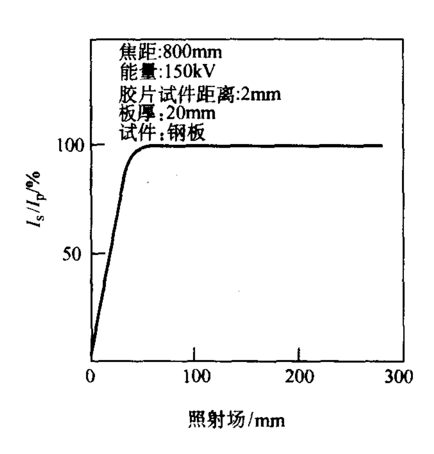


图 8.2-37 照射场对散射比的影响

能量的变化而改变，大约在 300～400 keV 范围最大。此外，散射比随透照厚度的增加而增大。

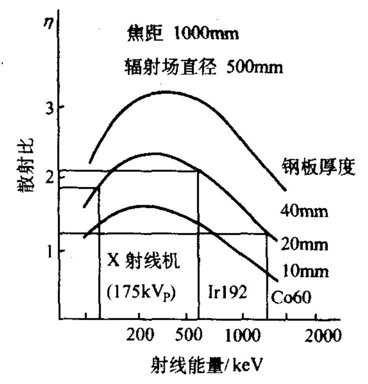


图 8.2-38 射线能量和板厚与散射比的关系

对有余高的焊缝试板透照时，焊缝中心部位的散射比与平板试件的散射比明显不同，焊缝中心散射比高于同厚度平板中的散射比，随着能量的增大，两者数值逐渐接近，如图 8.2-39 所示。

焊缝余高高度和宽度对散射比的影响见图 8.2-40 和图 8.2-41，散射比随余高的高度增加而增大，随余高宽度的增大而减小。此外，余高形状不同，散射比也不同。

背散射的强度与射线能量的关系见图 8.2-42，由图可知，背散射强度随射线能量的增大而增大。

3.6.3 散射线的控制措施

散射线会使射线底片的灰雾黑度增大，影像对比度降低，对射线照相质量是有害的。但由于受射线照射的一切物体都是散射源，所以实际上散射线是无法消除的，只能尽量设法减少而已。控制散射线的措施有许多种，其中有些措施对照相质量产生多方面的影响，对这些措施要综合考虑，权

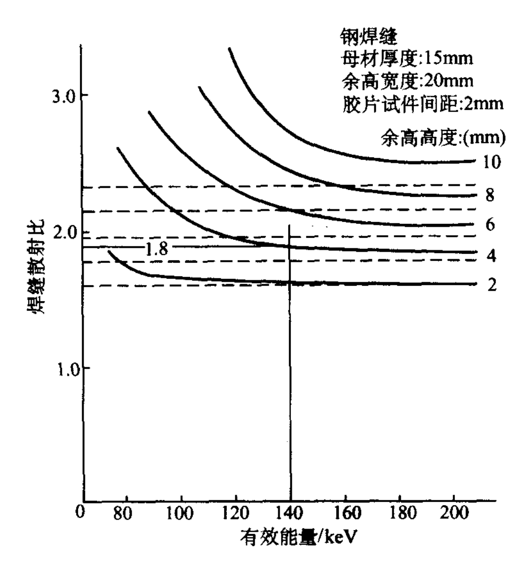


图 8.2-39 焊缝余高高度和有效能量对散射比的影响

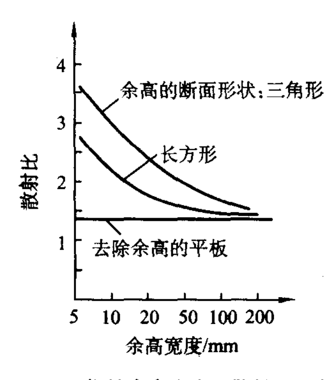


图 8.2-40 焊缝余高宽度和散射比 n 的关系
（100 kV$_{eff}$；焦距：800 mm；试件胶片间距：2 mm；照射场：200×200 mm；母材厚度：20 mm（Fe）；余高断面：4 mm；余高位置：射源侧）

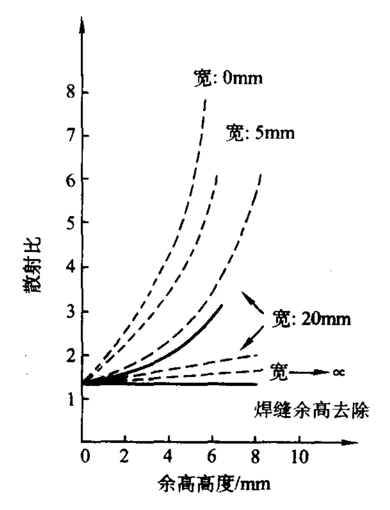


图 8.2-41 焊缝余高高度和散射比 n 的关系
（100 kV$_{eff}$；焦距：800 mm；试件胶片间距：2 mm；照射场：200×200 mm；母材厚度：20 mm（Fe）；实线：三角形；虚线：长方形；余高断面：4 mm；余高位置：射源侧）

衡选择。这些措施包括：

1）选择合适的射线能量　在对厚度差较大的工件，例

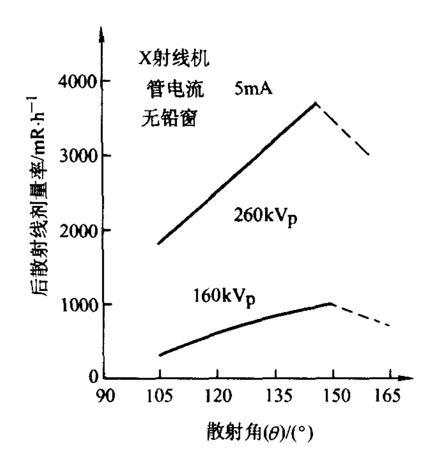


图 8.2-42 管电压和后散射线剂量率及散射角度的关系

如余高较高的焊缝或小径管透照时，散射比随射线能量的增大而减小，因此可以通过提高射线能量的方法来减少散射线。但射线能量值只能适当提高，以免对主因对比度和固有不清晰度产生明显不利的影响。

2）使用铅箔增感屏　铅箔增感屏除了具有增感作用外，还具有吸收低能散射线的作用，使用增感屏是减少散射线最方便、最经济，也是最常用的方法。选择较厚的铅箔减少散射线的效果较好，但会使增感效率降低，因此铅箔厚度也不能过大。实际使用的铅箔厚度与射线能量有关，且后屏的厚度一般大于前屏。

还有一些措施是专门用来控制散射线的（图 8.2-43），应根据经济、方便、有效的原则加以选用，这些措施包括：

1）背防护铅板　在暗盒背后近距离内如有金属或非金属材料物体，例如钢平台，木头桌面，水泥地面等，会产生较强的背散射，此时可在暗盒后面加一块铅板以屏蔽背散射射线。使用背防护铅板的同时仍需使用铅箔增感后屏，否则背防护铅板被射线照射时激发的二次射线有可能到达胶片，对照相质量产生不利影响。

当暗盒背后近距离内没有导致强烈散射的物体时，可以不使用背防护铅板。

2）铅罩和光阑　使用铅罩和铅光阑可以减小照射场范围，从而在一定程度上减少散射线。

3）厚度补偿物　在对厚度差较大的工件透照时，可采用厚度补偿措施来减少散射线。焊缝照相可使用厚度补偿块，形状不规则的小零件照相可使用流质吸收剂（醋酸铅加硝酸铅溶液），或金属粉末（铅粉、铁粉或铅粉）作为厚度补偿物。

4）滤板　在对厚度差较大的工件透照时，可以在射线窗口处加一金属薄板，称为滤板，滤板可将 X 射线束中波长较长的软射线吸收掉，使透过射线波长均匀化，有效能量提高，从而减少边蚀散射。

滤板可用黄铜、铅或钢制作。滤板厚度可通过试验或计算确定。过厚的滤板会对射线产生吸收作用而不是过滤作用，从而影响照相质量。透照钢试件时，铜滤板的厚度应小于试件最大厚度的 20%，铅滤板的厚度应小于试件最大厚度的 3%，钢滤板的厚度应小于吸收曲线上“均匀点”对应的厚度，所谓均匀点是指吸收曲线由曲开始变为直的那一点，吸收曲线变为直线即意味着射线束的波长已经“均匀化”，吸收系数不再随穿透厚度而变化。

5）遮蔽物　当被透照的试件小于胶片时，应使用遮蔽物对直接处于射线照射的那部分胶片进行遮蔽，以减少边蚀



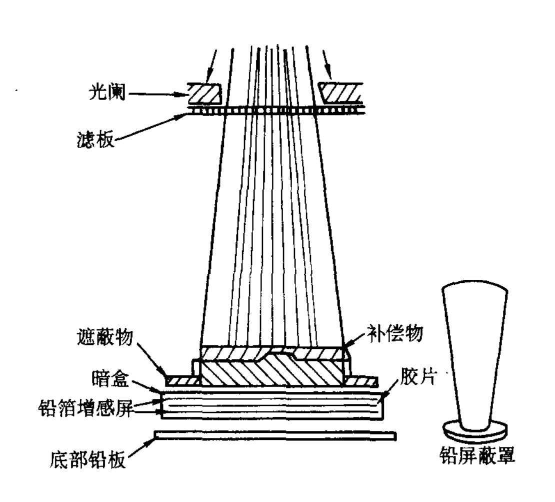


图 8.2-43　散射线的屏蔽

散射，遮蔽物一般用铅制作，其形状和大小视被透照试件的情况确定，也可使用钢铁和一些特殊材料（例如钡泥）制作遮蔽物。

6）修磨试件　通过修整，打磨的方法减小工件厚度差也可以视为减少散射线的一项措施，例如，检查重要的焊缝时，将焊缝余高磨平后照相，可明显减小散射比，获得极佳的照相质量。

3.7　焊缝透照常规工艺

3.7.1　透照工艺的基本内容

射线照相工艺文件有两种，一种称为通用工艺规范，依照有关管理法规和技术标准，结合本单位具体情况编制而成，其内容比较广泛，除了包括从试件准备直至资料归档的射线照相全过程的一般规定外，还包括对人员、设备、材料的要求以及一些基本技术数据，如曝光曲线、一次透照长度选择曲线等图表。另一种称为专用工艺，其内容比较简明，主要是与透照有关的技术数据，用于指导给定试件的透照工作。因其通常用卡片形式填写，所以有时称之为透照工艺卡。

透照工艺卡包括以下 5 部分内容。

1）试件原始数据。包括试件名称（编号）、类别、材质、规格尺寸、状态、焊接方法、坡口形式、透照焊缝及部位（编号）以及草图等。

2）规范标准数据。包括试件质量验收标准和照相技术标准、照相质量等级、检查比例、底片质量要求等。

3）透照技术数据。包括选定的设备、材料、透照方式，以及射线能量、焦距和其他曝光参数、一次透照长度、透照底片数等。

4）特殊的技术措施及说明。对复杂的试件或特殊的工作条件，有时需要增加一些措施或作说明。

5）有关人员签字。

表 8.2-8 为透照工艺卡的一种形式。表 8.2-9 为实例。

表 8.2-8　射线照相检验透照工艺卡

产品	名称	储罐	材料	16MnR	类别	Ⅲ	编号	RQ9702	工号	S
产品	透照部位	纵缝试板	厚度	22	质量标准	GB 150—89	射线照相标准		JB 4730—94	
设备器材	射线源	RX-300	焦点	2×2	像质计	Ⅱ	增感屏		铅：前 0.03，后 0.03	
设备器材	胶片型号	TJⅢ	尺寸	360×80	暗室处理方法		手工			
透照参数		工件草图与透照部位编号					透照布置示意图			
电压/kV	240									
F	700									
E/mA·min	20									
ΔL/mm	26									
L/mm	300									
N	2									
像质指数	9									
D	1.5-3.5									
辅助措施		使用背防护铅板								
备注								编制： 审核： 批准： 单位： 年 月 日		
更改记录：										

3.7.2　透照工艺的编制

射线透照工艺的编制大致可分为以下 5 步骤。

1）透照准备。明确试件的质量验收标准规范和射线照相标准，熟悉理解有关内容，了解和掌握试件的情况和有关技术数据。

2）透照条件选择。根据试件的特点，有关技术要求和实际情况，选择设备、器材、透照方式、曝光参数，以及有关技术措施。透照条件必须满足标准规定的要求。在选择透照条件时，应尽量设法提高灵敏度，同时兼顾工作效率和成本因素。

3）透照条件验证。对选择的透照条件，必要时应进行试验验证。

4）透照工艺文件形成。根据选择的透照条件和验证结果，填写表卡，形成书面文件。

5）审批。对编制出的工艺文件，按规定完成审核、批准手续，即成为正式的工艺文件。

表 8.2-9 射线照相检验透照工艺卡

产品	名称	储罐	材料	16MnR	类别	Ⅲ	编号	RQ9702	工号	S
	透照部位	纵缝试板	厚度	22	质量标准	GB 150	射线照相标准	JB 4730		
设备器材	射线源	RX－300	焦点	2×2	像质计	Ⅱ	增感屏	铅：前 0.03，后 0.03		
	胶片型号	TJⅢ	尺寸	360×80	暗室处理方法		手工			

透照参数		工件草图与透照部位编号	透照布置示意图
电压/kV	240	S1 S2 300 300	源 标记与象质计 试件 胶片 背防护铅板
F	700		
E/mA·min	20		
ΔL/mm	26		
L/mm	300		
N	2		
像质指数	9		
D	1.5－3.5		
辅助措施		使用背防护铅板	

备注		编制： 审核： 批准： 单位： 年 月 日
更改记录：		

3.7.3 焊缝透照的基本操作

透照操作应严格遵守工艺规定，操作程序及有关要求简述如下。

1）试件检查及清理　试件上如有妨碍射线穿透或妨碍贴片的附加物，如设备附件，保温材料等，应尽可能去除。试件表面质量应经外观检查合格，如表面不规则形状可能在底片上产生掩盖焊缝中缺陷的图像时，应对表面进行打磨修整。

2）划线　按照工艺文件规定的检查部位、比例、一次透照长度，在工件上划线。采用单壁透照时，需要在试件两侧（射线侧和胶片侧）同时划线，并要求两侧所划的线段应尽可能对准。采用双壁单影透照时，只需在试件一侧（胶片侧）划线。

3）像质计和标记摆放　按照标准和工艺的有关规定摆放像质计和各种铅字标记。

线型像质计应放在射源线侧的工件表面上，位于被检焊缝区的一端（被检长度的 1/4 处），钢丝横跨焊缝并与焊缝方向垂直，细丝置于外侧。只有在射源侧无法放置像质计时，方可将其放在胶片侧。但必须进行对比试验，使实际像质指数达到规定要求。像质计放胶片侧时，应加放“F”标记，以示区别。

当采用源在内（$F=R$）的周向曝光技术时，只需每隔 90°放一个像质计即可。

各种铅字标记应齐全，至少应包括中心标记、搭接标记、工件编号、焊缝编号、部位编号。返修透照时，应加返修标记 R。对余高磨平的焊缝透照，应加指示焊缝位置的园点或箭头标记。

各种标记的摆放位置应距焊缝边缘至少 5 mm。其中搭接标记的位置：在双壁单影或源在内 $F>R$ 的透照方式时，应放在胶片侧，其余透照方式应放在射源侧。

4）贴片　采用可靠的方法（磁铁、绳带等）将胶片（暗盒）固定在被检位置上，胶片（暗盒）应与工件表面紧密贴合，尽量不留间隙。

5）对焦　将射线源安放在适当位置，使射线束中心对准被检区中心，并使焦距符合工艺规定。

6）散射线防护　按照工艺的有关规定执行散射线防护措施。

7）曝光　在以上各步骤完成后，并确定现场人员放射防护安全符合要求，方可按照工艺规定的参数和仪器操作规则进行曝光。

曝光完成即为整个透照过程结束，曝光后的胶片应及时进行暗室处理。

3.7.4 焊缝透照常规工艺

1）平板对接焊缝透照工艺　平板对接焊缝是最简单的焊缝试件，锅炉压力容器的筒体纵缝、焊接试板，以及封头板拼缝都属此种型式。

表 8.2-9 为按照 GB3323 标准 AB 级照相要求编制的平板对接焊缝透照工艺一例，表中一些透照条件和参数的选择说明如下：

透照方式：平板对接焊的透照方式无多种选择，只有单壁透照一种方法。

焦距：必须大于标准规定的焦距最小值，选择具体数值还应考虑到焦距对一次透照长度的影响和对曝光量的影响，不宜过小或过大。

管电压：不得大于标准规定的最高管电压，具体数值根据试件厚度查曝光曲线选定。

曝光量：一般不小于标准推荐值，具体数值结合焦距和管电压数值查曝光曲线选定。

一次透照长度：根据标准中透照厚度比 K 值规定计算允许的最大一次透照长度，然后结合试件和设备器材情况确定具体数值。

胶片尺寸：胶片长度为一次透照长度加搭接长度，再加适当余量，胶片宽度为规格化的正常尺寸。

2）环焊缝透照的工艺要点　环焊缝透照的透照方式和



焦距的选择比平板对接焊缝复杂一些，有关要点简述如下。

透照方式：环焊缝的透照方式有多种选择，一般说来，在单壁透照和双壁透照之间应优先选择单壁透照；双壁透照仅在单壁透照无法实施时才予采用。在源在内和源在外之间的选择，应优先选择源在内，因其具有较低的透照厚度比，较小的横裂检出角，较大的一次透照长度。但有时因工件和设备原因，采用源在内的焦距不能满足要求，或操作明显不便，在这些情况下也可选择源在外的透照方式。

焦距：源在内透照时，首先应考虑选择中心透照法，此时 $F=R$；对环缝的其他透照方式，如仅仅考虑获得较小的 K 值和口角，或较大的一次透照长度，则焦距的选择有以下规律：对源在内偏心透照法，焦距 F 与试件半径 R 越接近越好。即 $F>R$ 时，宜取较小的 F 值，而 $F<R$ 时，宜取较大的 F 值，对源在外的透照法，单壁透照时，宜取较大的 F 值，双壁透照，宜取尽可能小的 F 值。当然，实际透照时选择焦距，并不是仅仅考虑 K 值，θ 角和一次透照长度，还必须同时考虑其他因素。

环焊缝透照的其他工艺条件和参数可按前述有关内容进行选择，不再作赘述。

编写：杨晓华（福州大学）



第3章　超声波方法

1　原理

1.1　超声检测基本原理

超声检测是一种利用超声波在介质中传播的性质来判断工件和材料的缺陷和异常，因此必须了解超声波的基本性质。

超声波是一种看不见、听不到的弹性波，在自然界和日常生活中普遍存在，目前已被广泛应用于科学研究、工程应用和医学应用等许多领域。人耳能听到的声音频率为16～20 kHz，而超声检测装置所发出和接收的频率要比20 kHz高得多，一般为0.5～25 MHz，常用频率范围为0.5～10 MHz，声波的能量和频率的平方成正比，所以超声波的能量很高。

对于材料检测来说，用到了超声波的下列特性：

1）在液体和固体介质中可以传输相当长的距离（虽然它在气体中衰减很快）；

2）超声波能量的主要部分在传输时有明确的方向性；

3）超声波在均匀介质中传输时，速度不变；

4）超声波传输通过不同材料界面时，会产生反射、折射和波型转换。

超声检测就是利用超声波来对材料和工件进行检验和测量。在检验方面，典型的应用是超声探伤以及材料和工件的物理性能与力学性能检验。在测量方面，介质的许多非声学特性和某些状态参量，例如液位、流量等都可用超声方法来测定。当然超声波在工业中的应用还更广泛，例如超声加工和处理技术等也发展很快，他们是利用超声能量来改变物质的特性和状态的技术，如超声钻孔、清洗、焊接、粉碎、凝聚和催化等。

超声检验与测量之间的关系非常密切，例如超声测量液位和超声探伤只是检验目的和对象不同，从技术原理上几乎完全相仿。但是超声检测和超声加工处理之间的区别比较明显，从机电换能的角度来看，超声加工处理往往采用大功率的连续波超声，而超声检测则大多使用灵敏度很高、平均功率不大的脉冲波。因此，超声加工处理时非常重视一些描述声场强弱的物理量（如声压、声强、声功率等）的测定。而超声检测则侧重一些描述介质中超声传播特性的物理量（如声速、声衰减、声阻抗等）的测定。

超声波是一种机械振动所产生的波。物体在一定位置附近作来回往复运动称为振动。振动是波动产生的根源，波动是振动的过程。所以超声波的产生必须依赖于作高频机械振动的声源和弹性介质的传播，超声波的传播过程包括振动状态和能量的传播。

研究超声波的传播，可以将弹性介质看成是相互间由弹性力联系着的无数质点所组成，当在弹性介质的表面层上施加一个按正弦规律变化的外力时，由于各质点间有弹性力联系着，因而相邻层上的质点群也将产生相应的振动，一层推动一层，振动也就由近及远地传播出去。

1.2　波动的种类与波型

波的种类是根据弹性介质质点的振动方向和波动传播方向的关系来区分，主要可分为纵波、横波、表面波和板波四种，如图8.3-1所示。

1）纵波　当弹性介质受到交替变化的正弦拉－压应力作用时，质点产生疏密相间的纵向振动，并作用于相邻质点而在介质中向前传播。此时介质中质点的振动方向与波的传播方向一致，这种波称为纵波，也称压缩波或疏密波，如图8.3-1a所示。纵波常用符号“L”表示，它在介质中传播时，仅使介质各部分改变体积而不产生转动。任何弹性介质（固体、液体和气体）中都能传播纵波。

2）横波　当弹性介质受到交替变化的正弦剪切应力作用时，质点产生具有波峰与波谷的横向振动，并在介质中传播，它的振动方向与波的传播方向相垂直，这种波称为横波，也称切变波，如图8.3-1b所示。横波常用符号“T”或“S”表示。它在介质中传播时，仅使介质各部分产生形变而介质体积不变。由于液体和气体没有剪切弹性，因此不能传播横波。横波可分两种，一种是SV波，另一种是SH波，其质点振动方向相互垂直，目前用于焊缝检测的都是SV波。

3）表面波　在半无限大弹性介质与气体介质的交界面上受到交替变化的表面张力作用时，介质表面的质点就产生相应的纵向和横向振动，其结果导致介质表面质点绕其平衡位置作椭圆运动，并作用于相邻质点而在介质表面传播，这种波称为表面波，通常所说的表面波，一般是指瑞利波，如图8.3-1c所示，表面波常用符号“R”表示，图中表示的是瞬时的质点位移状态。表面波传播深度约为1～2个波长范围，其振幅随深度的增加而迅速减小，当深度达到两个波长时，其振幅降至最大振幅的0.37倍。表面波同横波一样，只能在固体介质中传播。

4）板波　当板状弹性介质受到交替变化的表面张力作用而且板厚与波长相当时，与表面波的形成过程相类似，介质质点产生相应的纵向和横向振动，质点的振动轨迹也是椭圆形，声场遍布整个板厚。这种波称为板波，也称兰姆波。板波常用符号“P”表示，如图8.3-1d、e所示。

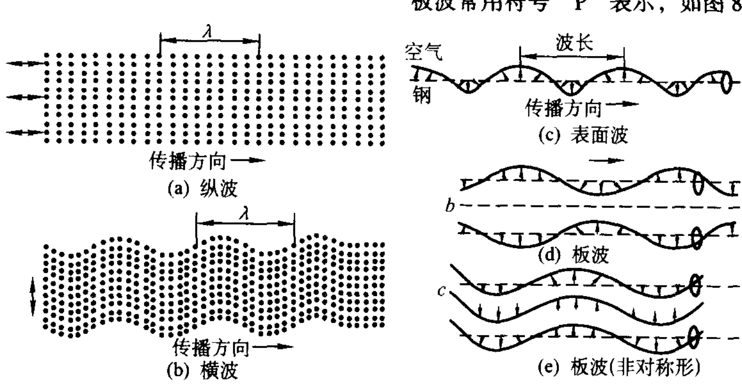


图8.3-1　各种波动的波形

与表面波不同之处是板波的传播要受到两个界面的束缚，从而形成对称型（S 型，图 8.3-1d）和非对称型（A 型，图 8.3-1e）两种情况。对称型板波在传播中，质点的振动以板厚为中心面对称，即板的上下表面上质点振动的相位相反，中心面上质点的振动方式类似于纵波。非对称型板波在传播中，上下表面质点振动的相位相同，板中心面上质点的振动方式类似于横波。

1.3 声波的波动特性

声波的波动特性主要是指几个波相遇时出现的干涉、叠加等现象。

1）波的叠加与干涉　当几个波在同一介质中传播至某处相遇，则相遇处质点的振动是各个波所引起的振动的合成，也就是说相遇点上质点的位移是各个波在该点所引起的位移的矢量和，这就是波的叠加原理。

脉冲波由若干个正弦波叠加而成，如图 8.3-2 所示。1 MHz的脉冲波是由 0.85 MHz、1 MHz 和 1.21 MHz 正弦波叠加而成的。所以，虽然表面看来脉冲波每个质点的振动没有表示出同样高度，但它的确是由若干正弦波所组成。为合成某一脉冲，脉冲宽度愈窄，需要数量愈多的正弦子波。这些子波具有与中心频率不同的频率，由于子波的声速不同、频率不同，因此在传播条件不合适时会产生畸变，通常使脉冲宽度变宽。根据傅里叶分析，脉冲是由某一频谱范围内的一部分波构成的，脉冲愈窄时频谱愈宽。叠加波符合相干条件（频率相同、传播方向一致和有一定的相位关系）时，在空间某些地方的振动始终加强，而在另一些地方的振动始终减弱或完全消失，这种现象称为波的干涉。

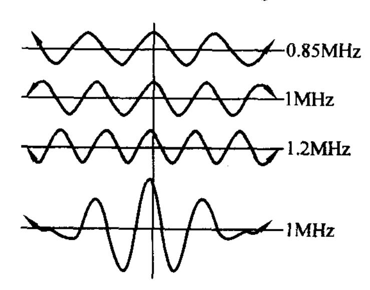


图 8.3-2　由 0.85、1 及 1.21 MHz 的正弦波合成的 1 MHz 脉冲波

当两个振幅与频率都相同的相干波，在同一直线上沿相反方向彼此相向传播时，叠加而成的波称为驻波，驻波是波的干涉现象的特例。当在声波传播方向上的介质厚度恰为半波长的整数倍时就会产生驻波现象。这种驻波在介质的厚度方向引起共振，这就是所谓的共振法超声检测的基本原理。

2）波的衍射与惠更斯原理　当波在弹性介质中传播时，如果遇到障碍物或其他不连续的情况，而使波阵面发生畸变的现象，称为波的衍射，如图 8.3-3 所示。当一个任意形状的波在传播过程中遇到一个障碍 AB 时，AB 上有一个宽度大小与波长相当的狭缝，此时穿过狭缝的波是以狭缝为中心的球形波，与原来的波面无关。这说明可以把狭缝看作新的波源。波前上的所有点，都可看作产生球面子波的点源，经过一段时间后，该波前的新位置将是与这些子波波前相切的包迹面。这称之为惠更斯原理，如图 8.3-4 所示。

惠更斯原理在超声检测中获得了广泛的应用，它不仅适用于机械波，而且也适用于电磁波。它采用几何的方法比较广泛地解决了波的传播问题。

3）声速、波长和频率　声速是声波在介质中传播的速度，用 c 表示；波长是指声波每振动一次所走过的距离，用 λ 表示，频率是指每秒钟声波振动的次数。三者之间的关系为：

$$c = \lambda f \tag{8.3-1}$$

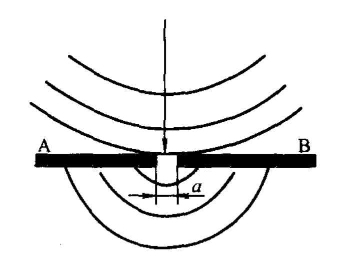


图 8.3-3　障碍物的狭缝成为新的波源

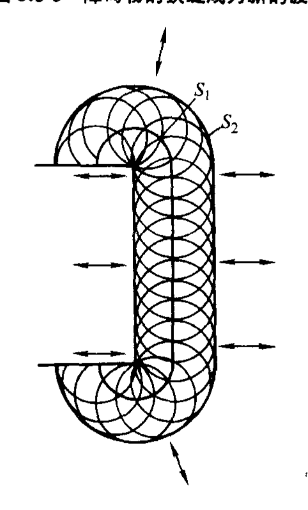


图 8.3-4　按惠更斯原理从子波画出新的波前

声速由介质决定，介质弹性振动的规律受材料密度、弹性模量和泊松比的约束，影响这些物理常数的因素都对声速有影响。

在各向同性的无限大弹性固体中，声速可用下式表示

$$c = K\sqrt{\frac{E}{\rho}} \tag{8.3-2}$$

式中，E 为介质的正弹性模量；ρ 为介质的密度；K 为常数，与波型有关。

$$\text{纵波声速}\ c_L = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \times \sqrt{\frac{1-\mu}{(1+\mu)(1-2\mu)}} \tag{8.3-3}$$

$$\text{横波声速}\ c_S = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \times \sqrt{\frac{1}{2(1+\mu)}} = \sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{8.3-4}$$

式中 G 为介质的切变弹性模量；μ 为介质的泊松比。

$$\text{表面波声速}\quad c_R = \frac{0.87+1.12\mu}{1+\mu}\sqrt{\frac{G}{\rho}} \tag{8.3-5}$$

纵波速度在气体中每秒为几百米，在液体中为 1～2 km/s，在固体中为 3～6 km/s。在固体中还有横波，横波的速度约为纵波速度的一半，表面波速度约为横波速度的 0.96。

某些物质的密度、声速和特性阻抗大小如表 8.3-1 所示。

从上述公式可知，介质的弹性性能越好（即 E、G 越大）、密度 ρ 越小，则声波在介质中的传播速度越高。

1.4 声场及其特征值

声场特征　常用声压、声强和特性阻抗等特征值来描述。

声压（p）是指在有声波传播时，介质中某一点的压强超过没有声波时的静态压强的量值。声压的单位采用帕斯卡，以 Pa 表示。

$$1\text{Pa} = 1\text{N/m}^2 \tag{8.3-6}$$

声波在介质中传播时，介质中每一点的声压将随时间和距离而改变。声压的绝对值与介质密度、波速和频率成正比，

表 8.3-1 某些材料的密度、声速和特性阻抗

材料	密度 ρ /g·cm^{-3}	声速/km·s^{-1}		特性阻抗 ($Z=\rho c_L$)
		纵波 c_L	横波 c_S	10^7Pa·s^{-1}
铝	2.7	6.32	3.13	17
黄铜	8.4	4.40	2.20	37
铸铁	6.9~7.3	3.5~5.8	2.2~3.2	25~42
铜	8.9	4.70	2.26	42
铅	11.4	2.16	0.70	25
钢	7.7	6.90	3.23	45
镍	8.8	5.63	2.96	50
银	10.5	3.60	1.59	38
锡	7.3	3.32	1.67	24
钨	19.1	5.46	2.62	104
锌	7.1	4.17	2.41	30
氧化铝	3.6~3.95	9~11	5.5~6.5	32~43
环氧树脂	1.1~1.25	2.4~2.9	1.1	2.7~3.6
陶瓷	2.4	5.6~6.2	3.5~3.7	13
石英玻璃	2.6	5.57	3.52	14.5
硫化橡胶	1.2	2.3	-	2.8
甘油	1.26	1.92	-	2.5
柴油	0.80	1.25	-	1.0
水	1.0	1.483	-	1.5

如下式所示

$$p=\rho cv \tag{8.3-7}$$

式中，ρ 为介质的密度；c 为声速；v 为质点振动速度。

超声检测中通过观察荧光屏上出现的反射波高度 h 来识别声的大小，这个高度在理论上与使用的声压 p 成正比。

在上式中，当声压 p 不变时，ρc 越大，质点振动速度就越小，所以 ρc 被称为介质的特性阻抗，以 Z 表示。特性阻抗是介质中某一点的有效声压 p 与该点质量的有效振动速度 v 的比值。

液体的特性阻抗约为气体的 3 000 倍，固体的特性阻抗约为液体的 30 倍。

在声场的某一点上，一个与指定方向垂直的单位面积上，在单位时间内通过的平均声能，称为声强度，以 I 表示。

当声波传播到介质中某处时，该处原来静止的质点开始振动，具有动能。同时，该处的介质发生变形，具有势能。从而把能量逐层传播出去。声强度与质点位移振幅和质点振动的角频率的平方成正比，也与质点振动速度振幅的平方成正比，与声压振幅的平方成正比。

因为超声波的频率很高，它的强度远远大于一般声音，这就是超声波能够用于检测的前提之一。

声波如由一点源发出时是球面波。在实际超声检测中，超声波是由一定尺寸的探头发出的，辐射的是活塞波。因此离探头很近的地方可以认为是平面波，而远离探头的地方应视为球面波。这种声源发射的声波可以认为是由无数个能发射子波源的声波叠加的结果。

在理论上，声场往往采用气体或液体介质中连续正弦波来推导，在一定条件下，可以用于固体介质，但准确地确定固体介质中的声场特性需用试验方法。这是因为固体介质中的声速远大于气体和液体介质中的声速，在频率相同时，固体介质中的波长要比气体或液体中的波长大得多。因此，同一换能器所辐射的超声波，在固体介质中指向角变大。

另外，在固体介质中，声源在激发出纵波声场的同时还有横波成分，横波成分的大小与换能器直径、材料和结构有关。

探头中心轴上的声压分布如用平面波理论分析可得下式。

$$p=2p_0\sin\left[\frac{\pi}{\lambda}\left(\sqrt{a^2+x^2}-x\right)\right] \tag{8.3-8}$$

式中，a 为辐射圆盘半径，x 为声程。

检测时测得的信号高度与声压成正比，中心轴上的声压分布如图 8.3-5 所示。

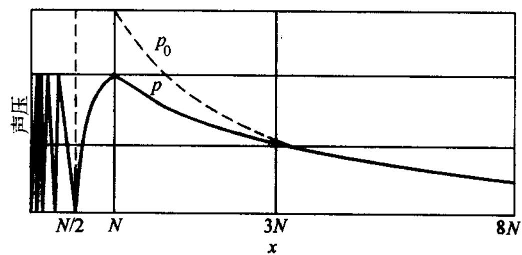


图 8.3-5 圆盘源轴线上的声压

中心轴上的声压分布可分为两个区域，即 $x<N$ 时，瞬时声压 p 有若干个周期性的极大值和极小值，称为近场区，N 为近场区长度。例如：最大值出现在声程相当于 N、$N/3$、$N/6$、$N/12$……各点，而最小值出现在声程相当于 $N/2$、$N/4$、$N/8$、$N/16$……各点。这种现象的出现，是由于声源上各单一点源辐射到轴线上同一点的声波的相位差引起的波的干涉效应造成的。

由此可知，近场区中声压的起伏很大，因而在近声场中进行正确检测比较困难。近场区长度 N 取决于声源的尺寸和声波波长，当 $\frac{D}{2}\gg\lambda$ 时，N 值可用式（8.3-9）获得。

$$N=\frac{D^2-\lambda^2}{4\lambda}\approx\frac{D^2}{4\lambda} \tag{8.3-9}$$

从上式可知，辐射器的直径 D 愈大、频率愈高，则近场长度 N 也就愈长。

当 $x>N$ 时称为远场区，此时声压随距离增加而下降，



与球面波相似，但两者之间的误差比较大，当 $x=N$ 时，约为57%。只有在声程大于3N后，声压与声程才比较符合反比关系，因此习惯上以声程大于3N时为远场区。远场区的声压分布可由式（8.3-10）计算。

$$pP=p_0\frac{D^2}{4\lambda}\frac{1}{x} \tag{8.3-10}$$

由此可知，中心轴线上的声压与晶片面积和起始声压成正比，而与波长和声程成反比。

声场中的声压不但随距离 x、时间 t 而变，同时还随声束的半扩散角而变。半扩散角直接反映声场中声能集中的程度和几何边界，超声场的良好指向性是超声检测的基础之一。当 $\theta=0$ 时，声场的声压最大。圆形压电晶片的半扩散角 θ 的大小可按式（8.3-11）计算。

$$\theta=\sin^{-1}1.22\frac{\lambda}{D} \tag{8.3-11}$$

式中，D 为圆形压电晶片的直径。

若为正方形晶片时，则

$$\theta=\sin^{-1}\frac{\lambda}{a} \tag{8.3-12}$$

式中，a 为晶片边长。

从上式可知，指向角 θ 取决于晶片尺寸和声波波长。提高频率、加大晶片尺寸均可改善超声的指向性。

辐射器辐射的超声波能量的80%以上集中在主瓣的声束上，副瓣的能量小，传播距离短，因此可以认为副瓣束集中在近场区。

超声检测大多采用脉冲波，而在介绍基本理论时，一般采用连续波。这是由于详细分析脉冲形状非常复杂，而从实际应用来说，能够证明将脉冲波用其中心频率的连续波代替，在很多情况下差别不大。当然脉冲波和连续波在声场特性上差别很大。

在具有频散特性的介质中传播的各种频率成分的脉冲波，将以不同的群速度传播，随着声程增大，脉冲发生畸变，脉冲宽度窄时，畸变程度愈大。

由于脉冲波是持续时间很短的波动，所以它们可能不再产生干涉或只产生不完全干涉。而且脉冲宽度愈窄、干涉愈少。因此，与连续波相比，声场中的声压起伏较小。

脉冲波中脉冲个数对近场区内的声压分布影响极大。脉冲数愈少，近场区内声压的分布愈简单。当脉冲个数小于等于6，近场区声压明显变得简单，副瓣数目和尺寸减小。

1.5 超声波在异质界面上的透射、反射和折射

当超声波从一种介质传播到另一种介质时，其入射方向相对于异质界面而言：当垂直入射时，只有反射和透射；当倾斜入射时，除反射外透射波还会发生折射现象，同时伴随有波型转换。所谓波型转换，就是第二介质中传播的波型已不同于入射波的波型。

所谓异质界面，是指由两种特性阻抗不同的介质所构成的界面，如气体/液体界面、气体/固体界面、液体/固体界面和不同固体界面等。

当超声波以一定倾斜角入射到异质界面上时，对固体来说，在一般情况下反射波和折射波都分裂成两种波型，即除了与原有入射波相同波型的反射波和折射波外，还有与原有波型不同的反射波与折射波。如图8.3-6所示，入射的纵波（L）除产生反射纵波（L_1）和折射纵波（L_2）外，还产生反射横波（S_1）和折射横波（S_2），它们与法线的夹角分别为 α_L、α_{L_1}、β_{L_2}、α_{S_1} 和 β_{S_2}。这些角度与波速之间的关系符合反射和折射定理，如式（8.3-13）所示。

$$\frac{C_L}{\sin\alpha_L}=\frac{C_{L_1}}{\sin\alpha_{L_1}}=\frac{C_{L_2}}{\sin\beta_{L_2}}=\frac{C_{S_1}}{\sin\alpha_{S_1}}=\frac{C_{S_2}}{\sin\beta_{S_2}} \tag{8.3-13}$$

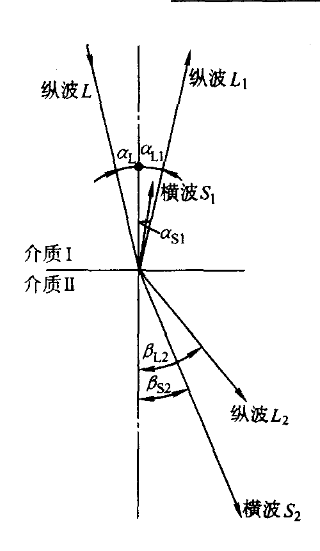


图8.3-6 在固体与固体界面处波型的转换（纵波入射）

由于 $C_L=C_{L_1}$，所以 $\alpha_L=\alpha_{L_1}$。对相同介质来说，$C_L>C_S$，所以 α_{L_1} 大于 α_{S_1}，β_{L_2} 大于 β_{S_2}。即纵波的反射角和折射角分别大于横波的反射角和折射角。当声波从波速小的介质入射到波速大的介质时，折射角大于入射角，随着入射角度的增大，折射角也增大，当 α_L 增大到 α_{LK1}。时，使 β_{L_2} 等于90°。继续增大时、纵波在界面被完全反射，介质Ⅱ中只存在横波，此时的纵波入射角 α_{LK1} 称为第一临界角。当 α_L 继续增大到时 α_{LK2}、使 β_{S_2} 等于90°，再增大时横波也被全反射，此时的纵波入射角 α_{LK2} 称为第二临界角。因此随着入射角度的不同，在第二介质中有不同角度的折射波。对不同介质来说则有不同的临界角。它的计算公式如下

$$\alpha_{LK1}=\sin^{-1}\left(\frac{C_{L_1}}{C_{L_2}}\right) \tag{8.3-14}$$

$$\alpha_{LK2}=\sin^{-1}\left(\frac{C_{L_1}}{C_{S_2}}\right) \tag{8.3-15}$$

当平面超声波入射到特性阻抗不同的介质界面时，一部分能量透过界面进入另一介质，另一部分能量反射回原有介质。根据介质界面上声压和质点振动速度的连续条件，在平面波的条件下，从介质Ⅰ到介质Ⅱ的声压透过率为

$$T=\frac{2Z_2}{Z_1+Z_2} \tag{8.3-16}$$

声压反射率为

$$R=\frac{Z_2-Z_1}{Z_1+Z_2} \tag{8.3-17}$$

式中 Z_1，Z_2 分别为介质Ⅰ和Ⅱ的特性阻抗，从上述公式可见透过率与反射率之间的关系为

$$T=1+R \tag{8.3-18}$$

超声检测中常采用同一探头发射和接收超声波，若把往返两者结合起来考虑，则声压的往返透过率为

$$T=\frac{4Z_1Z_2}{(Z_1+Z_2)^2} \tag{8.3-19}$$

当用油耦合剂探测钢试件时，在油与钢界面上的往返透过率约为11%。

当两种介质的特性阻抗相差很大时（如固体和气体界面），超声波在这种界面上几乎全反射，也就是说，声波既不能从固体介质进入气体介质，也不能从气体介质直接进入固体介质。因此在进行超声检测时，要保证探头和工件之间有良好的声耦合，否则由于气隙的存在影响超声能量的进入。例如钢的特性阻抗为 $4.5\times10^8\,\mathrm{Pa\cdot s^{-1}}$，空气的声阻抗为 $0.0004\times10^8\,\mathrm{Pa\cdot s^{-1}}$。当超声波从钢中传输到钢与空气的界

面时，几乎100%被反射，因此当钢试件中有气隙存在时很容易被发现。而钢试件中的非金属夹杂物，由于它的特性阻抗与基体比较接近，因此其反射波比较弱。

当探头的压电晶片与钢试件之间存在空气时，超声波基本上不能透入钢中，当采用机油为耦合剂时，约有8.3%的超声波可以透过，而在机油与钢的界面上透过系数为1.944，两者相乘，有16%的发射声压进入钢中，这在大多数情况下是足够了。

在机油和钢的界面上声压透过系数为1.944，似乎与能量守恒不符，但若按声强反射率和声强透射率计算，则

声强反射率为　$\gamma = R^2 = 0.994^2 = 89.1\%$

声强透射率为　$t = 10.9\%$

两者相加为100%，所以尽管透射声压达到入射声压的194%，但实际从机油中透入钢中的声能只有入射声能的10.9%，仍然符合能量守恒定律。

由于超声波波长往往远小于作用界面的尺寸，而且入射角比较小，因此可以把超声波看作和光线一样是直线传播的，可以用几何光学理论来探讨超声波的曲面反射和折射规律。当平面波入射到曲界面时，超声的透射情况如图8.3-7所示，曲界面对相邻介质中的透射波所起的作用，就如光学上聚焦透镜和发散透镜一样，同样要考虑界面的弯曲方向和两种介质的声速比。图8.3-7以水/钢界面为例说明4种可能的情况，其中a、b为聚焦情况，c、d为发散情况。

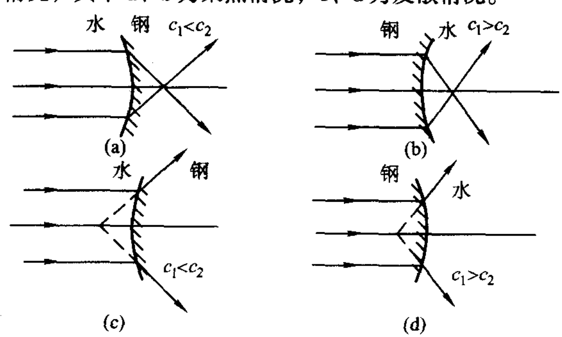


图8.3-7　平面波入射至曲界面时的透射情况示意图
(a)、(b) 聚焦；(c)、(d) 发散

超声检测可以利用这种作用进行聚焦，采用聚焦声透镜，是超声检测中提高被探区域声压以提高检测灵敏度的一种有效途径。超声波检测用的聚焦透镜往往采用平凹面的型式，如图8.3-8所示。

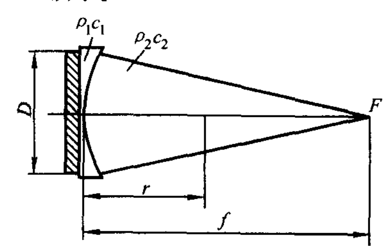


图8.3-8　平凹型聚焦声透镜

实际检测用的聚焦探头通常用有机玻璃或环氧树脂做声聚焦透镜，透镜与晶片接触的声入射面为平面，透镜的声透视面为凹曲面。当与声透镜凹曲面接触的第二介质的声速 c_2 小于透镜中声速 c_1 时，透射声波具有聚焦作用，透镜的凹面曲率半径为

$$r = \left(1 - \frac{c_2}{c_1}\right)f \qquad (8.3\text{-}20)$$

在环氧透镜水浸聚焦的情况下，r 可近似地写成：

$$r = 0.45f \qquad (8.3\text{-}21)$$

当聚焦声束射入工件时，工件中的焦点深度如图8.3-9所示，并可根据公式（8.3-22）进行计算。

$$\delta \approx (f - H)\frac{c_1}{c_2} \qquad (8.3\text{-}22)$$

式中，δ 为工件中焦点距离声束入射面的深度，f 为聚焦声束在水中的焦距；H 为聚焦声束的水声程；c_1、c_2 分别为水中和工件中的声速。

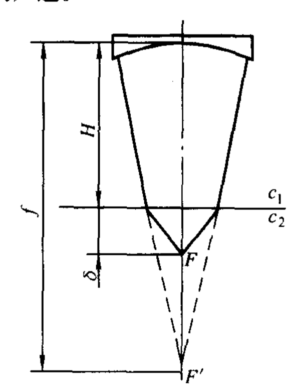


图8.3-9　聚焦声束在工件中的聚焦

1.6　超声波传播中的衰减

超声波在传播过程中如果遇到一个障碍物，就可能产生若干现象。这些现象与障碍物的大小有关。如果障碍物的尺寸比超声波的波长小得多，则它们对超声波的传播几乎没有影响；如果障碍物的尺寸小于超声波的波长，则超声波到达障碍物后将使其成为新的波源发射超声波；如果障碍物的尺寸与超声波的波长近似，其声阻抗与周围介质不同，则超声波将发生不规则反射、折射和透射。这些现象都是波的散射。散射是造成超声波在介质中传播时，随着传播距离的增加，超声能量逐渐减弱的主要因素之一。这种能量的减弱称为衰减，其他两种造成超声波衰减的因素是由于声束传播时的扩散和由于介质的吸收。

在多晶体金属中，散射是造成超声波衰减的主要原因，散射现象主要取决于材料内部组织、超声波波长和散射体的形状，当金属组织为粗晶材料（如铸态组织、奥氏体焊缝等）或者组织中有大量的第二相物质时，特别是当它们的尺寸与超声波波长相当时，散射现象特别严重。超声散射时产生的不规则反射波和折射波现象，在荧光屏上表现为林状回波（或草状回波）干扰信号，使信噪比下降，降低检测灵敏度。工件表面粗糙度也对衰减产生影响，采用的超声波频率愈高时散射愈严重。

吸收是由于介质的黏滞性造成的质点之间的摩擦引起的，它使一部分能量转变为热能。当超声波的传播距离一定时，吸收的大小与介质的黏滞系数、热导率以及频率的某次方成正比，而与声速的三次方和密度成反比。因此在同一介质中，横波的吸收要比纵波大得多。超声波在液体和气体中的衰减主要是由吸收引起的。有机玻璃等高分子材料的声速和密度较小，黏滞系数较大，吸收也很强烈。而一般金属材料对超声波吸收较小，与散射衰减比几乎可以忽略。

为消除吸收造成的能量减弱，可增强发射电压和增益以及适当降低频率。而消除散射则比较困难，这是因为它不但使传播能量减弱，而且产生许多传播时间不同的反射波，即所谓林状反射波，它也随着发射电压和增益的增强而增大。较好的办法是降低频率，但这就限制了小缺陷的检出。经过努力，目前已研制出各种新型超声换能器、新型超声探伤仪以及计算机信号处理等技术来减少和消除散射的影响。

对大多数固体金属来说，一般所说的超声波衰减可以用



衰减系数表示，它不包括扩散衰减。如能测到材料内部不同位置（x_1 和 x_2）超声波传播时的声压 p_1 和 p_2 则可求得衰减系数 a_0 为

$$a_0 = \frac{1}{x_2 - x_1} \ln \frac{p_1}{p_2} \qquad (8.3\text{-}23)$$

式中，a_0 的单位为 Np/mm，若用 dB/mm 表示，则

$$a = 20\lg e\, a_0 = 8.686 a_0 \qquad (8.3\text{-}24)$$

1 Np = 8.686 dB。分贝与奈培相比，由于 10 的指数变化非常单纯易于记忆，20 dB 就是 P_1/P_2 为 10 的一次方，衰减 20 dB 与减少到十分之一是等价的。40 dB 就是减少到百分之一，60 dB 就是减少到千分之一。反过来说增加 20 dB 就是增加到 10 倍。1 dB 和 0.1 dB 还意味着分别变化大约 10% 和 1%。若某种物质的衰减系数为 10 dB/mm，则每传播 10 mm，声压大约衰减 10%；在 200 mm 处，声压大约衰减 90%，在 1 000 mm 处，声压衰减到 10^{-5}，这是非常大的衰减。

在超声检测中，声衰减影响回波高度，在缺陷定量中必须加以修正。另一方面，测量超声波在介质中传播时的衰减变化规律，可以判断材料和工件中是否有异常组织、组织有无变化、晶粒大小、热处理和应变情况、内应力的大小和位错密度等，在材料研究中有着广阔的前景。

2　分类

超声波探伤方法虽然很多，各种方法的操作也不尽相同，但它们在探测条件、耦合与补偿、仪器的调节、缺陷的定位、定量、定性等方面却存在一些通用的技术问题。掌握这些通用技术对于发现缺陷并正确评价是很重要的。

2.1　按原理分类

超声波探伤方法按原理分类，可分为脉冲反射法、穿透法和共振法。

（1）脉冲反射法

超声波探头发射脉冲波到被检试件内，根据反射波的情况来检测试件缺陷的方法，称为脉冲反射法。脉冲反射法包括缺陷回波法、底波高度法和多次底波法。

1）缺陷回波法　根据仪器示波屏上显示的缺陷波形进行判断的方法，称为缺陷回波法。该方法是反射法的基本方法。

图 8.3-10 是缺陷回波探伤法的基本原理，当试件完好时，超声波可顺利传播到达底面，探伤图形中只有表示发射脉冲 T 及底面回波 B 两个信号，如图 8.3-10a 所示。若试件中存在缺陷，在探伤图形中，底面回波前有表示缺陷的回波 F 如图 8.3-10b 所示。

2）底波高度法　当试件的材质和厚度不变时，底面回波高度应是基本不变的。如果试件内存在缺陷，底面回波高度会下降甚至消失，如图 8.3-11 所示。这种依据底面回波的高度变化判断试件缺陷情况的探伤方法，称为底波高度法。

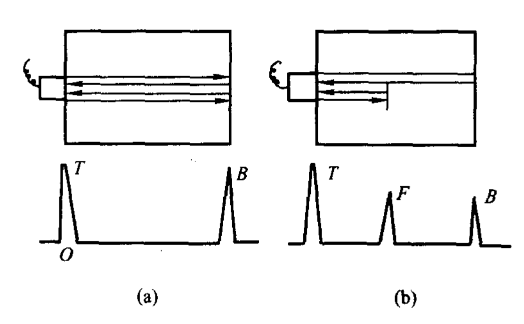


图 8.3-10　缺陷回波法

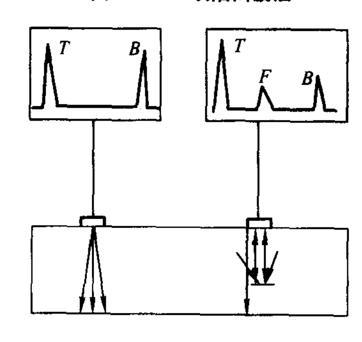


图 8.3-11　底波高度法

底波高度法的特点在于同样投影大小的缺陷可以得到同样的指示，而且不出现盲区，但是要求被探试件的探测面与底面平行，耦合条件一致。由于该方法检出缺陷定位定量不便，灵敏较低，因此，实用中很少作为一种独立的探伤方法而经常作为一种辅助手段，配合缺陷回波法发现某些倾斜的和小而密集的缺陷。

3）多次底波法　当透入试件的超声波能量较大，而试件厚度较小时，超声波可在探测面与底面之间往复传播多次，示波屏上出现多次底波 B_1、B_2、B_3……。如果试件存在缺陷，则由于缺陷的反射以及散射而增加了声能的损耗，底面回波次数减少，同时也打乱了各次底面回波高度依次衰减的规律，并显示出缺陷回波，如图 8.3-12 所示。这种依据底面回波次数，而判断试件有无缺陷的方法，即为多次底波法。

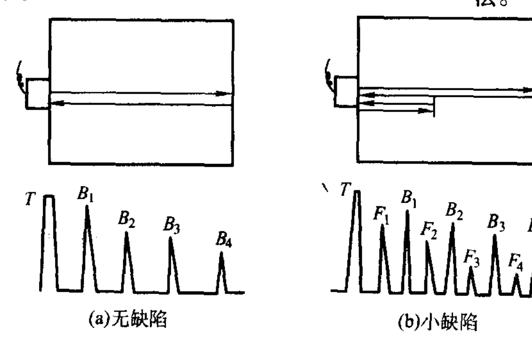


图 8.3-12　多次底波法

多次底波法主要用于厚度不大、形状简单、探测面与底面平行的试件探伤，缺陷检出的灵敏度低于缺陷回波法。

（2）穿透法

穿透法是依据脉冲波或连续波穿透试件之后的能量变化来判断缺陷情况的一种方法，如图 8.3-13 所示。

穿透法常采用两个探头，一个作发射用，一个作接收用，分别放置在试件的两侧进行探测，图 8.3-13a 为无缺陷时的波形，图 8.3-13b 为有缺陷时的波形。

（3）共振法

若声波（频率可调的连续波）在被检工件内传播，当

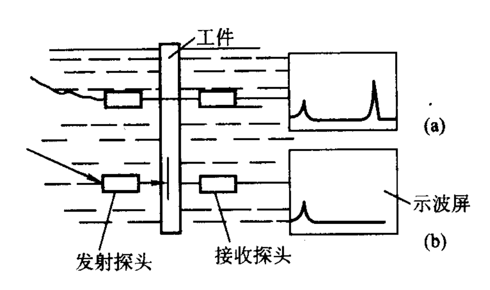


图 8.3-13 穿透法原理示意图

试件的厚度为超声波的半波长的整1倍时，将引起共振，仪器显示出共振频率，用相邻的两个共振频率之差，可由式(8.3-25)算出试件厚度

$$\delta=\frac{\lambda}{2}=\frac{C}{2f_0}=\frac{C}{2(f_m-f_{m-1})} \quad (8.3\text{-}25)$$

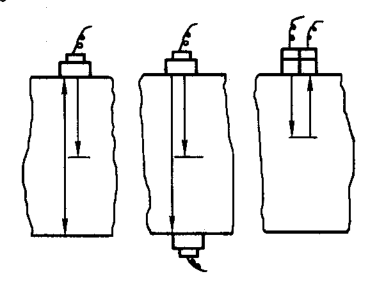
式中，f_0 为工件的固有频率；f_m、f_{m-1} 为相邻两共振频率；C 为被检试件的声速；λ 为声波的波长；δ 为试件厚度。

当试件内存在缺陷或工件厚度发生变化时，将改变试件的共振频率。依据试件的共振特性，来判断缺陷情况和工件厚度变化情况的方法称为共振法。共振法常用于试件测厚。

2.2 按波形分类

根据探伤采用的波形，可分为纵波法、横波法、表面波法、板波法等。

1）纵波法　使用直探头发射纵波进行探伤的方法称为纵波法。此法波束垂直入射至试件探测面，以不变的波型和方向透入试件，所以又称为垂直入射法，简称垂直法，如图8.3-14所示。


图 8.3-14 垂直法

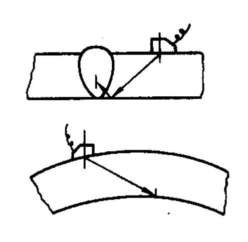
垂直法分为单晶探头反射法、双晶探头反射法和穿透法。常用的是单晶探头反射法。垂直法主要用于铸件、锻件、轧材及其制品的探伤，该法对与探测面平行的缺陷检出效果最佳。由于盲区和分辨力的限制，其中反射法只能发现试件内部离探测面一定距离以外的缺陷。

在同一介质中传播时，纵波速度大于其他波型的速度，穿透能力强，晶界反射或散射的敏感性较差，所以可探测工件的厚度是所有波型中最大的，而且可用于粗晶材料的探伤。由于垂直法探伤时，波型和传播方向不变，所以缺陷定位比较方便。

2）横波法　将纵波通过楔块、水等介质倾斜入射至试件探测面，利用波型转换得到横波进行探伤的方法，称为横波法。由于透入试件的横波束与探测面成锐角，所以又称斜射法，如图8.3-15所示。

此方法主要用于管材、焊缝的探伤。其他试件探伤时，则作为一种有效的辅助手段，用以发现垂直探伤法不易发现的缺陷。

3）表面波法　使用表面波进行探伤的方法，称为表面波法。这种方法主要用于表面光滑的试件。


图 8.3-15 横波法

表面波波长比横波波长还短，因此衰减也大于横波。同时，它仅沿表面传播，对于表面上的复层、油污、不光洁等，反应敏感，并被大量地衰减。利用此特点可以通过手沾油在声束传播方向上进行触摸并观察缺陷回波高度的变化，对缺陷定位。

4）板波法　使用板波进行探伤的方法，称为板波法。主要用于薄板、薄壁管等形状简单的试件探伤，板波充塞于整个试件，可以发现内部的和表面的缺陷。但是检出灵敏度除取决于仪器工作条件外，还取决于波的形式。

5）爬波法　爬波是指表面下纵波，它是当第一介质中的纵波入射角位于第一临界角附近时在第二介质中产生的表面下纵波。这时第二介质中除了表面下纵波外，还存在折射横波。这种表面下纵波不是纯粹的纵波，还存在有垂直方向的位移分量。

爬波对于检测表面比较粗糙的工件的表层缺陷，如铸钢件、有堆焊层的工件等，其灵敏度和分辨力均比表面波高。

2.3 按探头数目分类

（1）单探头法

使用一个探头兼作发射和接收超声波的探伤方法称为单探头法。单探头法操作方便，大多数缺陷可以检出，是目前最常用的一种方法。

单探头法探伤，对于与波束轴线垂直的片状缺陷和立体型缺陷的检出效果最好。与波束轴线平行的片状缺陷难以检出。当缺陷与波束轴线倾斜时，则根据倾斜角度的大小，能够收到部分回波或者因反射波束全部反射在探头之外而无法检出。

（2）双探头法

使用两个探头（一个发射，一个接收）进行探伤的方法称为双探头法。主要用于发现单探法难以检出的缺陷。

双探头法又可根据两个探头排列方式和工作方式进一步分为并列式、交叉式、V型串列式、K型串列式、串列式等。

1）并列式　两个探头并列放置，探伤时两者作同步同向移动。但直探头作并列放置时，通常是一个探头固定，另一个探头移动，以便发现与探测面倾斜的缺陷，如图8.3-16a所示。分割式探头的原理，就是将两个并列的探头组合在一起，具有较高的分辨能力和信噪比，适用于薄试件近表面缺陷的探伤。

2）交叉式　两个探头轴线交叉，交叉点为要探测的部位，如图8.3-16b所示。此种探伤方法可用来发现与探测面垂直的片状缺陷，在焊缝探伤中，常用来发现横向缺陷。

3）V型串列式　两探头相对放置在同一面上，一个探头发射的声波被缺陷反射，反射的回波刚好落在另一个探头的入射点上，如图8.3-16c所示。此种探伤方法主要用来发现与探测面平行的片状缺陷。

4）K型串列式　两探头以相同的方向分别放置于试件的上下表面上。一个探头发射的声波被缺陷反射，反射的回



波进入另一个探头，如图8.3-16d所示。此种探伤方法主要用来发现与探测面垂直的片状缺陷。

5）串列式　两探头一前一后，以相同方向放置在同一表面上，一个探头发射的声波被缺陷反射的回波，经底面反射进入另一个探头，如图8.3-16e所示。此种探伤方法用来发现与探测面垂直的片状缺陷（如厚焊缝的中间未焊透）。两个探头在一个表面上移动，操作比较方便，是一种常用的探测方法。

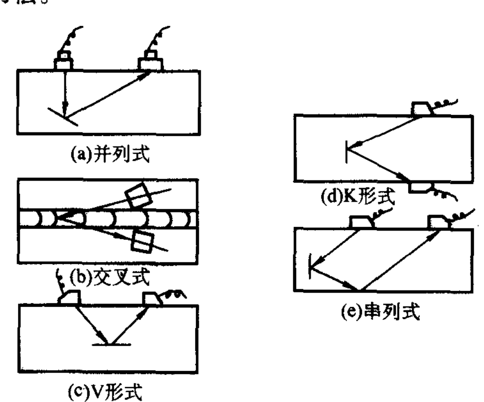


图8.3-16　双探头的排列方式

（3）多探头法

使用两个以上的探头成对地组合在一起进行探伤的方法，称为多探头法。多探头法的应用，主要是通过增加声束来提高探伤速度或发现各种取向的缺陷。通常与多通道仪器和自动扫描装置配合，如图8.3-17所示。

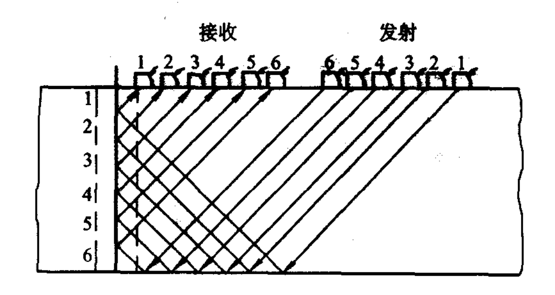


图8.3-17　多探头法

（4）相控阵探头法

相控阵超声波检测有别于传统A型超声波检测技术，它由多个压电晶片组合而成的相控阵换能器，这种换能器有圆阵列、面阵列和线阵列三种，常见的是线阵列换能器，线阵数有32、64、128、256，目前最多的线阵达到512阵列，国外已有成熟的产品。三种不同阵列的示意图如图8.3-18所示。

晶片阵列的发射是由电子技术根据要求，调控阵列元的发射相位和发射激励强度，以实现超声束在工件中的焦点距离和扫查方向的控制。它可以作C型扫查成像，或B型扫查成像，缺陷显示比较直观，有利于对缺陷的分析。相控阵超声检测系统功能图如图8.3-19所示。

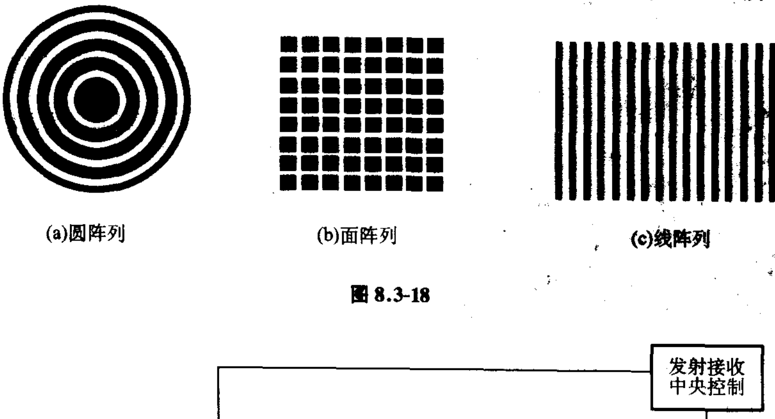


图8.3-18

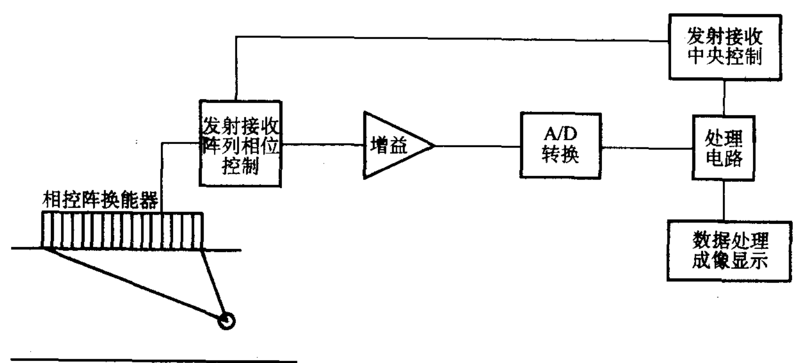


图8.3-19　相控阵超声检测系统功能图

相控阵超声检测的特点：

1）信噪比高；

2）超声束可根据检测要求任意变化，声束聚焦可检出很小尺寸的缺陷；

3）由于声束可以聚焦，水平分辨力比常规超声探伤仪高；

4）系统费用昂贵，检测成本高。

（5）单直探头点焊质量检测法

汽车工业中，每一辆轿车车身点焊有5 000点以上。对于点焊的质量，点焊工艺参数是关键。如何检测点焊质量，单直探头多次反射法是有效的方法。检测原理如图（8.3-20）所示。采用20 MHz宽带探头，如图8.3-21所示。操作检测见图8.3-22。德国K.K公司发展了USLT2000超声波点焊质量检测仪，这套检测仪具有评判软件，使用十分简易有效。用这套仪器可以正确确定点焊的工艺参数，确保点焊的质量。



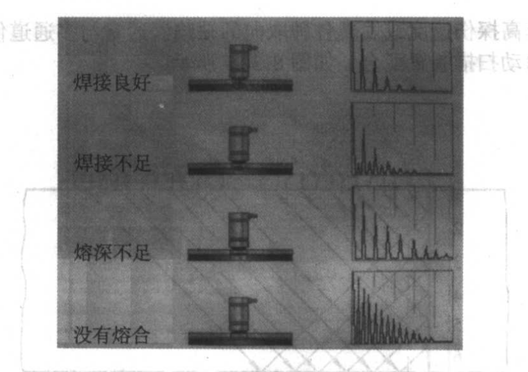


图 8.3-20 单直探头检测原理图

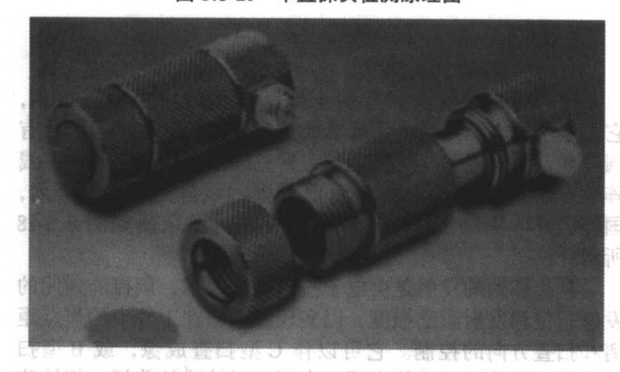


图 8.3-21 20 MHZ 宽带探头

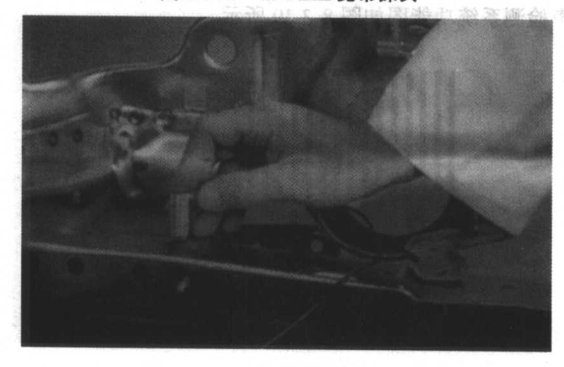


图 8.3-22 单直探头检测操作方法

2.4 按探头接触方式分类

依据探伤时探头与试件的接触方式，可以分为接触法与液浸法。

(1) 直接接触法

探头与试件探测面之间，涂有很薄的耦合剂层，因此可以看作为两者直接接触。这种探伤方法称为直接接触法。

此方法操作方便，探伤图形较简单，判断容易，检出缺陷灵敏度高，是实际探伤中用得最多的方法。但是，直接接触法探伤的试件，要求探测面光洁度较高。

(2) 液浸法

将探头和工件浸于液体中以液体作耦合剂进行探伤的方法，称为液浸法。耦合剂可以是水，也可以是油。当以水为耦合剂时，称为水浸法。

液浸法探伤，探头不直接接触试件，所以此方法适用于表面粗糙的试件，探头也不易磨损，耦合稳定，探测结果重复性好，便于实现自动化探伤。液浸法按探伤方式不同又分为全浸没式和局部浸没式。液浸法实验原理如图 8.3-23 所示。

1) 全浸没式　被检试件全部浸没于液体之中，适用于体积不大，形状复杂的试件探伤。如图 8.3-23a 所示。

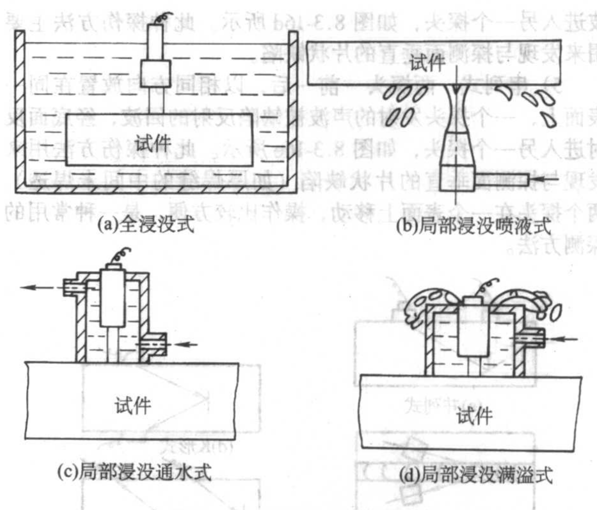


图 8.3-23 液浸法探伤布置图

2) 局部浸没式　把被检试件的一部分浸没在水中或被检试件与探头之间保持一定的水层而进行探伤的方法，适用于大体积试件的探伤。局部浸没法又分为喷液式、通水式和满溢式。

① 喷液式　超声波通过以一定压力喷射至探测表面的液流进入试件，称为喷液式如图 8.3-23b

② 通水式　借助于一个专用的有进水、出水口的液罩，以使罩内经常保持一定容量的液体这种方法称为通水式，如图 8.3-23c。

③ 满溢式　满溢罩结构与通水式相似，但只有进水口，多余液体从罩的上部溢出，这种方法称为满溢式，如图 8.3-23d 所示。

根据探头与试件探测面之间液层的厚度，液浸法又可分为高液层法和低液层法。

3 工艺要点

探测条件的选择首先是指仪器和探头的选择。正确选择仪器和探头对于有效地发现缺陷并对缺陷定位、定量和定性是至关重要的。实际探伤中要根据工件结构形状、加工工艺和技术要求来选择仪器与探头。

3.1 探伤仪和探头的选择

超声波探伤仪是超声波探伤的主要设备。目前国内外探伤仪种类繁多，性能各异，探伤应根据探测要求和现场条件来选择探伤仪。一般根据以下情况来选择仪器。

1) 对于定位要求高的情况，应选择水平线性误差小的仪器。

2) 对于定量要求高的情况，应选择垂直线性好，衰减器精度高的仪器。

3) 对于大型零件的探伤，应选择灵敏度余量高、信噪比高、功率大的仪器。

4) 为了有效地发现近表面缺陷和区分相邻缺陷，应选择盲区小、分辨力好的仪器。

5) 对于室外现场探伤，应选择重量轻，荧光屏亮度高，抗干扰能力强的携带式仪器。

此外要求选择性能稳定、重复性好和可靠性好的仪器。

超声波探伤中，超声波的发射和接收都是通过探头来实现的。探头的种类很多。结构型式也不一样。探伤前应根据被检对象的形状、衰减和技术要求来选择探头。探头的选择包括探头型式、频率、晶片尺寸和斜探头折射角（或 K 值）的选择等。

(1) 探头型式的选择

常用的探头型式有纵波直探头、横波斜探头、表面波探头、双晶探头、聚焦探头等。一般根据工件的形状和可能出现缺陷的部位、方向等条件来选择探头的型式，使声束轴线尽量与缺陷垂直。

纵波直探头只能发射和接收纵波，波束轴线垂直于探测面，主要用于探测与探测面平行的缺陷，如锻件、钢板中的夹层、折叠等缺陷。

横波斜探头是通过波形转换来实现横波探伤的。主要用于探测与探测面垂直或成一定角度的缺陷。如焊缝中的未焊透、夹渣、未溶合等缺陷。

表面波探头用于探测工件表面缺陷，双晶探头用于探测工件近表面缺陷。聚焦探头用于水浸探测管材或板材。

(2) 探头频率的选择

超声波探伤频率在 0.5～10 MHz 之间，选择范围大。一般选择频率时应考虑以下因素。

1) 依据超声波探伤灵敏度的要求，选择合适的探伤频率。

2) 频率高，脉冲宽度小，分辨力高，有利于区分相邻缺陷。

3) 由 $\theta_0 = \arcsin 1.22\dfrac{\lambda}{D}$ 可知，频率高，波长短，则半扩散角小。声束指向性好，能量集中，有利于发现缺陷并对缺陷定位。

4) 由 $N = \dfrac{D^2}{4\lambda}$ 可知，频率高，波长短，近场区长度大，不利于探伤定量。

5) 由 $\alpha_s = C_2 F d^3 f^4$ 可知，频率增加，衰减急剧增加。

由以上分析可知，频率的高低对探伤有较大的影响。频率高，灵敏度和分辨力高，指向性好，对探伤有利。但频率高，近场区长度大，衰减大，又对探伤不利。实际探伤中要全面分析考虑各方面的因素，合理选择频率。一般在保证探伤灵敏度的前提下尽可能选用较低的频率。

对于晶粒较细的锻件、轧制件和焊接件等，一般选用较高的频率，常用 2.5～5.0 MHz。对晶粒较粗大的铸件、奥氏体钢等宜选用较低的频率，常用 0.5～2.5 MHz。如果频率过高，就会引起严重衰减，示波屏上出现林状回波，信噪比下降，甚至无法探伤。

(3) 探头晶片尺寸的选择

探头圆晶片尺寸一般为 $\phi 10$～$\phi 30$ mm，晶片大小对探伤也有一定的影响，选择晶片尺寸时要考虑以下因素。

1) 由 $\theta_0 = \arcsin 1.22\dfrac{\lambda}{D}$ 可知，晶片尺寸增加，半扩散角减少，波束指向性变好，超声波能量集中，对探伤有利。

2) 由 $N = \dfrac{D^2}{4\lambda}$ 可知，晶片尺寸增加，近场区长度迅速增加，对探伤不利。

3) 晶片尺寸大，辐射的超声波能量大，探头未扩散区扫查范围大，远距离扫查范围相对变小，发现远距离缺陷能力增强。

以上分析说明晶片大小对声束指向性、近场区长度、近距离扫查范围和远距离缺陷检出能力有较大的影响。实际探伤中，探伤面积范围大的工件时，为了提高探伤效率宜选用大晶片探头。探伤厚度大的工件时，为了有效地发现远距离的缺陷宜选用大晶片探头。探伤小型工件时，为了提高缺陷定位定量精度宜选用小晶片探头。探伤表面不太平整，曲率较大的工件时，为了减少耦合损失宜选用小晶片探头。

(4) 横波斜探头 K 值的选择

在横波探伤中，探头的 K 值对探伤灵敏度、声束轴线的方向和一次波的声程（入射点至底面反射点的距离）有较大的影响。对于用有机玻璃斜探头探伤钢制工件，$\beta_S = 40°$ ($K = 0.84$) 左右时，声压往复透射率最高，即探伤灵敏度最高。由 $K = \tan\beta_S$ 可知，K 值大，β_S 大，一次波的声程大。因此在实际探伤中，当工件厚度较小时，应选用较大的 K 值，以便增加一次波的声程，避免近场区探伤。当工件厚度较大时，应选用较小的 K 值，以减少声程过大引起大的衰减，便于发现深度较大处的缺陷。在焊缝探伤中，还要保证主声束能扫查整个焊缝截面。对于单面焊根部未焊透，还要考虑端角反射问题，应使 $K = 0.7$～1.5，因为 $K < 0.7$ 或 $K > 1.5$，端角反射率很低，容易引起漏检。

3.2 耦合与补偿

(1) 耦合剂

超声耦合是指超声波在探测面上的声强透射率。声强透射率高，超声耦合好。为了提高耦合效果，在探头与工件表面之间施加一层透声介质称为耦合剂。耦合剂的作用在于排除探头与工件表面之间的空气，使超声波能有效地传入工件，达到探伤的目的。此外耦合剂还有减少摩擦的作用。一般耦合剂应满足以下要求：

1) 能润湿工件和探头表面，流动性、黏度和附着力适当，不难清洗。

2) 声阻抗高，透声性能好。

3) 来源广范，价格便宜。

4) 对工件无腐蚀，对人体无害，不污染环境。

5) 性能稳定，不易变质，能长期保存。

超声波探伤中常用耦合剂有机油、变压器油、甘油、水、水玻璃等。它们的声阻抗 Z 如下：

耦合剂	机油	水	水玻璃	甘油
$Z \times 10^6\,\mathrm{kg/m^2 \cdot s}$	1.28	1.5	2.17	2.43

由此可见，甘油声阻抗高，耦合性能好，常用于一些重要工件的精确探伤，但价格较贵，对工件有腐蚀作用。水玻璃的声阻抗较高，常用于表面粗糙的工件探伤，但清洗不太方便，且对工件有腐蚀作用。水的来源广，价格低，常用于水浸探伤，但使工件生锈。机油和变压器油黏度、流动性、附着力适当，对工件无腐蚀，价格也不贵，因此是目前应用最广的耦合剂。

影响声耦合的主要因素除了耦合剂的声阻抗外还有耦合层的厚度、工件表面粗糙度和工件表面形状。耦合层厚度对耦合有较大的影响。当耦合层厚度为 λ/4 的奇数倍时，透声效果差，耦合不好，反射回波低。当耦合层厚度为 λ/2 的整数倍或很薄时，透声效果好，反射回波高。

工件表面粗糙度对声耦合有明显的影响。对于同一耦合剂，表面粗糙度高，耦合效果差，反射回波低。声阻抗低的耦合剂，随粗糙度的变差，耦合效果降低得更快。但粗糙度也不必太低，因为粗糙度太低，耦合效果无明显增加，而且使探头因吸附力大而移动困难。一般要求工件表面粗糙度 R_a 不高于 6.3 μm。工件表面形状不同，耦合效果不一样，其中平面耦合效果最好，凸曲面次之，凹曲面最差。因为常用探头表面为平面，与曲面接触为点接触或线接触，声强透射率低。特别是凹曲面，探头中心不接触，因此耦合效果更差。不同曲率半径的耦合效果也不相同，曲率半径大，耦合效果好

(2) 表面耦合损耗的测定和补偿

在实际探伤中，当调节探伤灵敏度用的试块与工件表面粗糙度、曲率半径不同时，往往由于工件耦合损耗大而使探伤灵敏度降低。为了弥补耦合损耗，必须增大仪器的输出来进行补偿。

为了恰当地补偿耦合损耗。应首先测定工件与试块表面耦合损耗的分贝差。一般测定耦合损耗差的方法为：在表面

耦合状态不同，而其他条件（如材质、反射体、探头和仪器等）相同的工件和试块上测定二者回波或穿透波高的分贝差。

下面以横波斜探头为例来说明一、二次波探伤时耦合损耗的测定方法。一次波探伤又称直射法，二次波探伤又称一次反射法。一、二次波对应的水平距离为一倍跨距，常用 $1S$ 表示。

首先制作两块材质与工件相同、表面状态不同的试块。一块为对比试块、粗糙度同试块，另一块为待测试块，表面状态同工件。分别在两试块同深度处加工相同的长横孔反射体，然后将探头分别置于两试块上，如图 8.3-24 所示，测出二者长横孔回波高度的 ΔdB 差，此 ΔdB 即为二者耦合损耗差。以上是一次波探伤时耦合损耗差的测定法。当用二次波探伤时，常用一发一收的双探头穿透法测定。

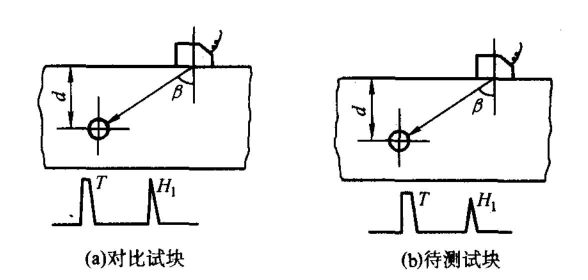


图 8.3-24 耦合损耗 dB 差值的测定

当工件与试块厚度、底面状态相同时，只需在同样探测条件下用穿透法测定二者反射波高的 ΔdB 即可。

当工件厚度小于试块厚度时，如图 8.3-25 所示。图中 R_1、R_2 分别为工件上一倍跨距 $1S$ 和两倍跨距 $2S$ 测试点的底面反射波高，R 为试块上 1 倍跨距（$1S$）测试点底面反射波高，在 R_1、R_2 两波峰之间连一直线，则用［衰减器］测得的 R 与 R_1 R_2 连线高度差 ΔdB 即为二者的表面耦合差补偿量。

当工件厚度大于试块时，如图 8.3-26 所示。图中 R_1、R_2 分别为试块上 $1S$ 和 $2S$ 测试点上的底面反射波高，R 为工件上 $1S$ 测试点上底面反射波高，则 R_1R_2 连线与 R 的高度差即为二者的耦合差补偿量。

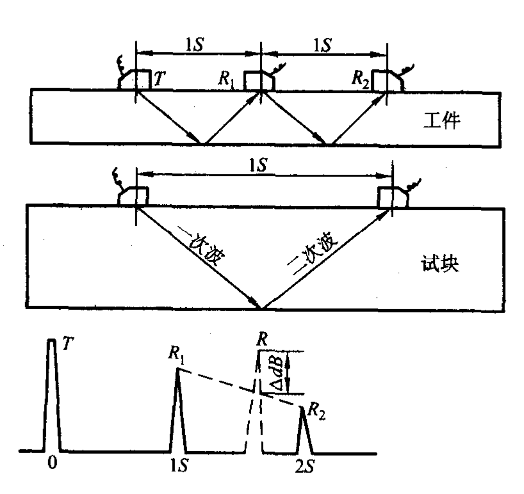


图 8.3-25 穿透法测耦合差（工件厚小于试块）

先用“衰减器”衰减 ΔdB，将探头置于试块上调好探伤灵敏度．然后再用“衰减器，增益 ΔdB（即减少 ΔdB 衰减量），

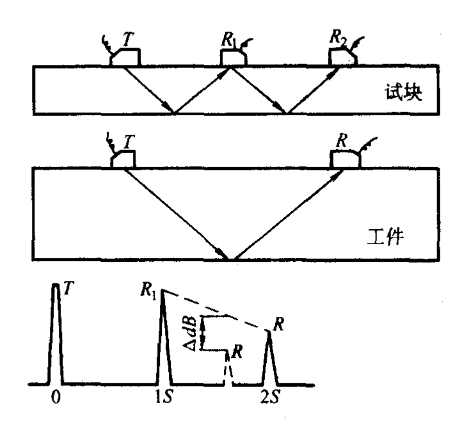


图 8.3-26 穿透法测耦合差（工件厚大于试块）

这时耦合损耗恰好得到补偿，试块和工件上相同反射体回波高度相同。

3.3 探伤仪的调节

在实际探伤中，为了在确定的探测范围内发现规定大小的缺陷，并对缺陷定位和定量，就必须在探测前调节好仪器的扫描速度和灵敏度。

（1）扫描速度的调节

仪器示波屏上时基扫描线的水平刻度值 τ 与实际声程 x（单程）的比例关系，即 $\tau : x = 1 : n$ 称为扫描速度或时基扫描线比例。它类似于地图比例尺，如扫描速度 1:2 表示仪器示波屏上水平刻度 1 mm 表示实际声程 2 mm。

探伤前应根据探测范围来调节扫描速度，以便在规定的范围内发现缺陷并对缺陷定位。

调节扫描速度的一般方法是根据探测范围，利用已知尺寸的试块或工件上的两次不同反射波的前沿分别对准相应的水平刻度值来实现。不能利用一次反射波和始波来调节，因为始波与一次反射波的距离包括超声波通过保护膜、耦合剂（直探头）或有机玻璃斜楔（斜探头）的时间，这样调节扫描速度误差大。

下面分别介绍纵波、横波、表面波探伤时扫描速度的调节方法。

1）纵波扫描速度的调节　纵波探伤一般按纵波声程来调节扫描速度。具体调节方法是：将纵波探头对准厚度适当的平底面或曲底面，使两次不同的底波分别对准相应的水平刻度值。

例如探测厚度为 200 mm 工件，扫描速度为 1:2，现利用 IIW 试块来调节。将探头对准试块上厚为 100 mm 的底面，调节仪器上“深度微调”、“脉冲移位”等旋钮，使底波 B_1、B_2 分别对准水平刻度 50、100。这时扫描线水平刻度值与实际声程的比例正好为 1:2。如图 8.3-27a。

2）表面波扫描速度的调节　表面波探伤一般也是按声程调节扫描速度，具体调节方法基本上与纵波相同。只是表面波不能在同一反射体上形成多次反射。调节时要利用两个不同的反射体形成的两次反射波分别对准相应的水平刻度值来调节。如图 8.3-27b，探头置于图示位置，调节仪器使棱边 A、B 的反射波 A 波和 B 波分别对准水平刻度值 40、65，这时表面波扫描速度为 1:1。

3）横波扫描速度的调节　如图 8.3-28 所示，横波探伤时，缺陷位置可由折射角 β 和声程 x 来确定，也可由缺陷的水平距离 l 和深度 d 来确定。

一般横波扫描速度的调节方法有三种：声程调节法、水平调节法和深度调节法。

① 声程调节法　声程调节法是使示波屏上的水平刻度值 τ 与横波声程 x 成比例。即 $\tau : x = 1 : n$ 这时仪器示波屏上



直接显示横波声程。按声程调节横波扫描速度可在IIW、CSK-IA、IIW2、半圆试块以及其它试块或工件上进行。

a）利用IIW试块调节　IIW试块$R100$圆心外未切槽，因此横波不能在$R100$圆弧面上形成多次反射，这样也就不能直接利用$R100$来调节横波扫描速度。但IIW试块上有91 mm尺寸，钢中纵波声程91 mm相当于横波声程50 mm的时间。因此利用91 mm可以调节横波扫描速度。

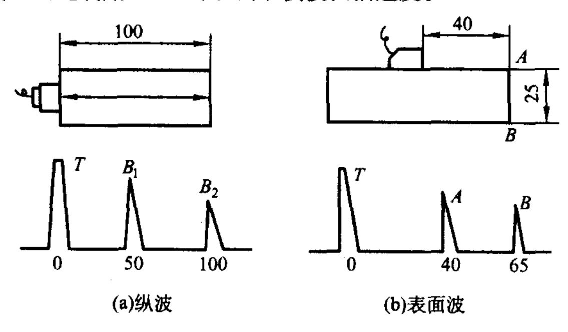


图8.3-27　纵波、表面波扫描速度的调节

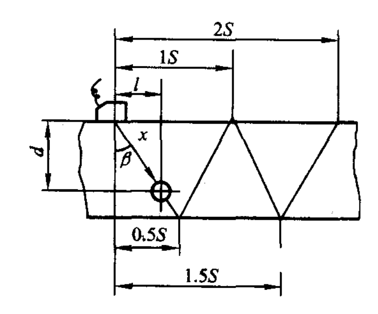


图8.3-28　横波探伤缺陷位置的确定

下面以横波1:1为例说明。如图8.3-29所示，先将直探头对准91 mm底面，调节仪器使底波B_1、B_2分别对准水平刻度50、100，这时扫描线与横波声程的比例正好为1:1。然后换上横波探头，并使探头入射点对准R 100圆心，调"脉冲移位"使$R100$圆弧面回波B_1对准水平刻度100，这时零位才算校准。即这时水平刻度"0"对应于斜探头的入射点，始波的前沿位于"0"的左侧。

以上调节方法比较麻烦，针对这一情况，我国的CSK-IA试块在$R100$圆弧处增加了一个$R50$的同心圆弧面，这样就可以将横波探头直接对准$R50$和$R100$圆弧面，使回波B_1（$R50$）对50，B_2（$R100$）对100，于是横波扫描速度1:1和"0"点同时调好校准。

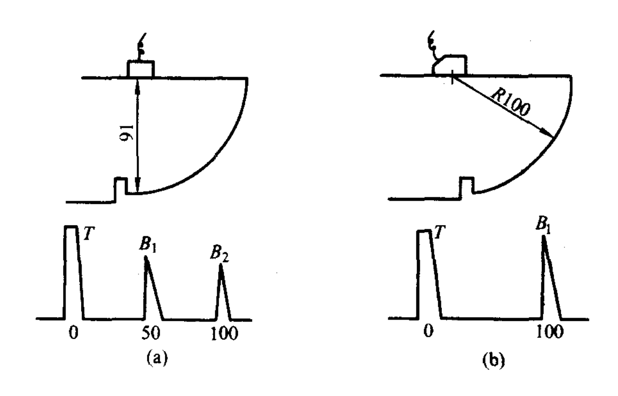


图8.3-29　用IIW试块按声程调横波扫描速度

b）利用IIW2和半圆试块调节　当利用IIW2和半圆试块调横波扫描速度时，要注意它们的反射特点。探头对准IIW2试块$R25$圆弧面时，各反射波的间距为25、75、75……；对准$R50$圆弧面时，各反射波间距为50、75、75……。探头对准$R50$半圆试块（中心不切槽）的圆弧面，各反射波之间距离为50、100、100……。下面说明横波1:1扫描速度的调整方法。

利用IIW2试块调节：探头对准$R25$圆弧面，调节仪器使B_1、B_2分别对准水平刻度25、100即可，如图8.3-30a。

利用R50半圆试块调节：探头对准$R50$圆弧面，调节仪器使B_1、B_2分别对准水平刻度0、100，然后调"脉冲移位"，使B_1对准50即可。如图8.3-30b。

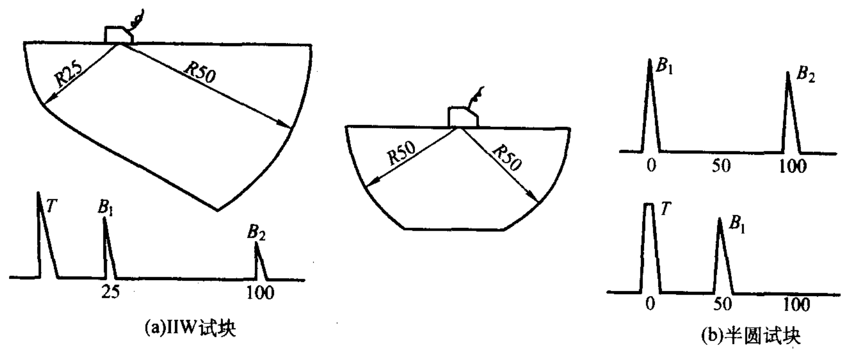


图8.3-30　用IIW2和半圆试块按声程调扫描速度

② 水平调节法　水平调节法是指示波屏上水平刻度值τ与反射体的水平距离l成比例，$\tau:l=1:n$。这时示波屏水平刻度值直接显示反射体的水平投影距离（简称水平距离），多用于薄板工件焊缝横波探伤。水平距离调节横波扫描速度可在CSK-IA试块、半圆试块、横孔试块上进行。

a）利用CSK-IA试块调节　先计算$R50$、$R100$对应的水平距离l_1、l_2：

$$\begin{cases} l_1 = \dfrac{K50}{\sqrt{1+K^2}} \\ l_2 = \dfrac{K100}{\sqrt{1+K^2}} = 2l_1 \end{cases} \tag{8.3-26}$$

式中，K为斜探头的K值（实测值）。

然后将探头对准$R50$、$R100$，调节仪器使B_1、B_2分别对准水平刻度l_1、l_2。当$K=1.0$时，$l_1=35$ mm，$l_2=70$ mm，若使B_1对准35，B_2对准70，则水平距离扫描速度为1:1。

b）利用$R50$半圆试块调节：先计算B_1、B_2对应的水平距离l_1、l_2：

$$\begin{cases} l_1 = \dfrac{KR}{\sqrt{1+K^2}} \\ l_2 \dfrac{3KR}{\sqrt{1+K^2}} = 3l_1 \end{cases} \tag{8.3-27}$$

然后将探头对准$R50$圆弧，调节仪器使B_1、B_2分别对

准水平刻度值 l_1、l_2。当 $K=1.0$ 时，$l_1=35$ mm，$l_2=105$ mm,先使 B_1、B_2 分别对准 0、70，再调“脉冲移位”使 B_1 对准 35,则水平距离扫描速度为 1:1。

c）利用横孔试块调节　以 CSK－IA 试块为例说明之。

设探头的 $K=1.5$，并计算深度为 20、60 的 $\phi1\times6$ 对应的水平距离 l_1、l_2：

$$l_1=Kd_1=1.5\times20=30$$

$$l_2=Kd_2=1.5\times60=90$$

调节仪器使深度为 20、60 的 $\phi1\times6$ 的回波 B_1、B_2 分别对准水平刻度 30、90，这时水平距离扫描速度 1:1 就调好了。需要指出的是，这里 B_1、B_2 不是同时出现的，当 B_1 对准 30 时，B_2 不一定正好对准 90，因此往往要反复调试，直至 B_1，对准 30，B_2 正好对准 90。

③ 深度调节法　深度调节法是使示波屏上的水平刻度值 τ 与反射体深度 d 成比例，即 $\tau:d=1:n$，这时示波屏水平刻度值直接显示深度距离。常用于较厚工件焊缝的横波探伤。

按深度调节横波扫描速度可在 CSK－IA 试块、半圆试块和横孔试块等试块上调节。

a）利用 CSK－IA 试块调节：先计算 $R50$、$R100$ 圆弧反射波 B_1、B_2 对应的深度 d_1、d_2：

$$\begin{cases} d_1=\dfrac{50}{\sqrt{1+K^2}} \\ d_2\ \dfrac{100}{\sqrt{1+K^2}}=2d_1 \end{cases} \tag{8.3-28}$$

然后调节仪器使 B_1、B_2 分别对准水平刻度值 d_1、d_2。当 $K=2.0$ 时，$d_1=22.4$ mm. $d_2=44.8$ mm，调节仪器使 B_1、B_2 分别对准水平刻度 22.4、44.8，则深度 1:1 就调好了。

b）利用 $R50$ 半圆试块调节：先计算半圆试块 B_1、B_2 对应的深 d_1、d_2：

$$\begin{cases} d_1=\dfrac{R}{\sqrt{1+K^2}} \\ d_2=\dfrac{3R}{\sqrt{1+K^2}}=3d_1 \end{cases} \tag{8.3-29}$$

然后调节仪器使 B_1、B_2 分别对准水平刻度值 d_1、d_2 即可，这时深度 1:1 调好。

c）利用横孔试块调节：探头分别对准深度 $d_1=40$。$d_2=80$的 CSK－IA 试块上的 $\phi1\times6$ 横孔，调节仪器使 d_1、d_2 对应的 $\phi1\times6$ 回波 B_1、、B_2 分别对准水平刻度 40、80，这时深度 1:1 调好了。这里同样要注意反复调试，使 B_1，对准 40 时的 B_2 正好对准 80。

(2) 探伤灵敏度的调节

探伤灵敏度是指在确定的声程范围内发现规定大小缺陷的能力。一般根据产品技术要求或有关标准确定。可通过调节仪器上的［增益］、［衰减器］、［发射强度］等灵敏度旋钮来实现。

调节探伤灵敏度的目的在于发现工件中规定大小的缺陷，并对缺陷定量。探伤灵敏度太高或太低都对探伤不利。灵敏度太高，示波屏上杂波多，判伤困难。灵敏度太低，容易引起漏检。

实际探伤中，在粗探时为了提高扫查速度而又不致引起漏检，常常将探伤灵敏度适当提高，这种在探伤灵敏度的基础上适当提高后的灵敏度叫做搜索灵敏度或扫查灵敏度。

调节探伤灵敏度的常用方法有试块调节法和工件底波调节法两种。

1）试块调节法　根据工件对灵敏度的要求选择相应的试块，将探头对准试块上的人工缺陷，调节仪器上的有关灵敏度旋钮，使示波屏上人工缺陷的最高反射回波达基准高。这时灵敏度就调好了。

例如，压力容器用钢板是利用 $\phi5$ 平底孔来调节灵敏度的。具体方法是：探头对准 $\phi5$ 平底孔，［衰减器］保留一定的衰减余量，［抑制］至“0”，调［增益］使 $\phi5$ 平底孔最高回波达示波屏满幅度 80%或 60%. 这时灵敏度就调好了。

又如，超声波探伤厚度为 100 mm 的锻件，探伤灵敏度要求是：不允许存在 $\phi2$ 平底孔当量大小的缺陷。探伤灵敏度的调节方法是：先加工一块材质、表面光洁度、声程与工件相同的平底孔试块，将探头对准 $\phi2$ 平底孔，仪器保留一定的衰减余量，［抑制］至“0”，调［增益］使 $\phi2$ 平底孔的最高回波达 80%或 60%高 . 这时探伤灵敏度就调好了。

2）工件底波调节法　利用试块调节灵敏度，操作简单方便，但需要加工不同声程不同当量尺寸的试块，成本高，携带不便。同时还要考虑工件与试块因耦合和衰减不同进行补偿。如果利用工件底波来调节探伤灵敏度，那么既不要加工任何试块，又不需要进行补偿。

利用工件底波调节探伤灵敏度是根据工件底面回波与同深度的人工缺陷（如平底孔）回波分贝差为定值，这个定值可以由理论式（8.3-30）计算出来。

$$\Delta=20\lg\frac{p_B}{p_f}=20\lg\frac{2\lambda x}{\pi D_f^2}\ \ (x\geqslant3N) \tag{8.3-30}$$

式中，x 为工件厚度；D_f 为要求探出的最小平底孔尺寸；p_B 工件底面回波声压；p_f 人工缺陷（如平底孔）回波声压；N 为近场区距离。

利用底波调节探伤灵敏度时，将探头对准工件底面，仪器保留足够的衰减余量，一般大于 $\Delta+(6\sim10)$ dB（考虑搜索灵敏度），［抑制］至“0”，调［增益］使底波 B_1 最高达基准高（如 80%），然后用［衰减器］增益，ΔdB（即衰减余量减少 ΔdB），这时探伤灵敏度就调好了。

由于理论公式只适用于 $x\geqslant3N$ 的情况，因此利用工件底波调灵敏度的方法也只能用于厚度尺寸 $x\geqslant3N$ 的工件，同时要求工件具有平行底面或圆柱曲底面，且底面光洁干净。当底面粗糙或有水油时，将使底面反射率降低，底波下降，这样调节的灵敏度将会偏高。

例如，用 2.5P20Z（2.5 MHz、$\phi20$ mm 直探头）探伤厚度 $=400$ mm 的饼形钢制工件，钢中 $C_L=5\,900$ m/s，探伤灵敏度为 400/$\phi2$ 平底孔（在 400 mm 处发现 $\phi2$ 平底孔缺陷）。

利用工件底波调节灵敏度的方法如下。

① 计算　利用理论计算公式算出 400 mm 处大平底与 $\phi2$ 平底孔回波的分贝差 Δ 为

$$\Delta=20\lg\frac{p_B}{p_f}=20\lg\frac{2\lambda x}{\pi D_f^2}=20\lg\frac{2\times2.36\times400}{3.14\times2^2}=43.5\approx44\ \text{(dB)}$$

② 调节　将探头对准工件大平底面，［衰减器］衰减 50dB，调［增益］使底波 B_1 达 80%，然后使［衰减器］的衰减量减少 44 dB，即［衰减器］保留 6 dB，这时 $\phi2$ 灵敏度就调好了。也就是说这时 400 mm 处的 $\phi2$ 平底孔回波正好达基准高（即 400 mm 处 $\phi2$ 回波高为 6 dB）。如果粗探时为了便于发现缺陷，可采用使［衰减器］再去 6 dB 的搜索灵敏度来进行扫查。但当发现缺陷以后对缺陷定量时，衰减器应打回到 6 dB。

利用试块和底波调节探伤灵敏度的方法应用条件不同。利用底波调节灵敏度的方法主要用于具有平底面或曲底面大型工件的探伤，如锻件探伤。利用试块调节灵敏度的方法主要用于无底波和厚度尺寸小于 3N 的工件探伤。如焊缝探伤、钢板探伤、钢管探伤等。

此外，还可以利用工件某些特殊的固有信号来调节探伤灵敏度。例如在螺栓探伤中常利用螺纹波来调节探伤灵敏度。在汽轮机叶轮键槽径向裂纹探伤中常利用键槽圆角反射的键槽波来调节探伤灵敏度。

编写：杨晓华（福州大学）

第4章　磁粉方法

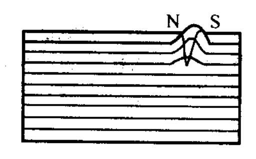
1　原理

磁粉检测是用于检测铁磁性材料和工件（包括铁、镍、钴等）表面上或近表面的裂纹以及其他缺陷。磁粉检测对表面缺陷最灵敏，对表面以下的缺陷随埋藏深度的增加检测灵敏度迅速下降。

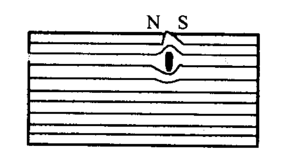
采用磁粉检测方法检测铁磁性材料的表面缺陷，比采用超声波或射线检测的灵敏度高，而且操作简便、结果可靠、价格便宜。因此它被广泛用于铁磁性材料表面和近表面缺陷的检测。对于非铁磁性材料如有色金属、奥氏体不锈钢、非金属材料等不能采用磁粉检测方法。但当铁磁性材料上的非磁性涂层厚度不超过 50 μm 时，对磁粉检测的灵敏度影响很小。

磁粉检测的基本原理如下：当材料或工件被磁化后，若在工件表面或近表面存在裂纹、冷隔等不连续缺陷，便会在该处形成一漏磁场。此漏磁场将吸引、聚集检测过程中施加的磁粉，而形成缺陷显示。因此，磁粉检测首先是对被检工件施加外磁场进行磁化，外加磁场的获得一般有两种方法：一种是由可以产生大电流（几百安培至上万安培）的磁力探伤机直接给被检工件通大电流而产生磁场；另一种是把被检工件放在螺旋管线圈产生的磁场中，或是放在电磁铁产生的磁场中使工件磁化。工件被磁化后，在工件表面上均匀喷洒微颗粒的磁粉（磁粉平均粒度为 5 ~ 10 μm），一般用四氧化三铁或三氧化二铁作为磁粉。

如果被检工件没有缺陷，则磁粉在工件表面均匀分布。当工件上有缺陷时，由于缺陷（如裂纹、气孔、非金属夹杂物等）内含有空气或非金属，其磁导率远远小于工件的磁导率；由于磁阻的变化，位于工件表面或近表面的缺陷处产生漏磁场，形成一个小磁极，如图 8.4-1 所示，磁粉将被小磁极所吸引，缺陷处由于堆积比较多的磁粉而被显示出来，形成肉眼可以看到的缺陷图像。为了使磁粉图像便于观察，可以采用与被检工件表面有较大反衬颜色的磁粉。常用的磁粉有黑色、红色和白色。为了提高检测灵敏度，还可以采用荧光磁粉，在紫外线照射下使之更容易观察到工件中缺陷的存在。



(a)表面缺陷



(b)近表面缺陷

图 8.4-1　缺陷漏磁场的产生

磁粉检测中能否发现缺陷，首先决定于工件缺陷处漏磁场强度是否足够大。要提高磁粉检测灵敏度，即提高发现更细小缺陷的能力，就必须提高漏磁场的强度。缺陷处漏磁场强度主要与被检工件中的磁感应强度 B 有关，工件中磁感应强度越大，则缺陷处的漏磁场强度越大。一般情况下，工件中磁感应强度达到 0.8 T（特）左右即可保证缺陷处的漏磁场能够吸附磁粉。

磁导率 μ 是磁通量密度 B 与磁场强度 H 的比值，不同材料工件由于磁导率不同，在同样外磁场强度时的磁感应强度也不同。铁磁性物质的磁导率比非铁磁性物质的磁导率要大几个数量级，容易获得足够大的磁感应强度；而非铁磁性物质则不能获得足够大的磁感应强度，因而不能采用磁粉检测方法来检测。不同铁磁性材料的磁导率也有差异，为了达到足够大的磁感应强度，应选用不同强度的外磁场进行磁化。这就是在对不同铁磁性材料工件进行检测时选用不同磁化规范的原因。

当然，缺陷处漏磁场的大小还取决于缺陷本身的状况（例如缺陷的宽窄、深度与宽度之比、缺陷埋藏深度以及倾角方向等）。因此，对于具有相同磁感应强度的被检工件，在不同缺陷处的漏磁场强度也有差异。

由于空气的磁导率远比工件的磁导率低，因而缺陷处不容易使磁力线通过，就会产生对原来均匀分布的磁力线的干扰，使一部分磁力线被“挤到”裂纹尖端的下面，一部分穿过裂纹气隙；另一部分被“挤出”工件表面后再进入工件，如图 8.4-1a 所示，这后两部分磁力线在工件表面形成漏磁场。

有些靠近工件表面的缺陷虽然没有暴露到工件表面，但当工件被磁化时，缺陷处靠近工件表面的受干扰的磁力线有可能被挤出工件表面，如图 8.4-1b 所示，这样在工件表面上也会有漏磁场产生。但当缺陷离工件表面较深时，受干扰的磁力线没有被挤出工件表面就不会产生漏磁场。也就是说，离工件表面比较深的缺陷用磁粉检测法检查不出来。另外，同样深度的缺陷出于形状与位置不同，能检出的程度也不一样，例如：当被检工件近表面缺陷的方向与磁场相垂直时就容易被检出。当然，能检出缺陷的深度与工件的磁感应强度有关，磁感应强度愈大，愈能检出埋藏深度大的缺陷。

对于夹杂物，如果它的磁导率与工件材料的磁导率相差不大时，缺陷就不容易被显示。这种情况在检测某些合金钢材料工件时有可能会遇到。

工件表面缺陷处的漏磁场密度与缺陷深度几乎成正比关系。缺陷深度愈长，愈容易显示。缺陷深度与宽度之比很重要，实践证明，缺陷的深度与宽度之比愈小，则引起的漏磁愈少，两者之比小于或等于 1 时所引起的漏磁极少，不容易引起磁痕。

工件表面的磁场强度应能使工件上的表面缺陷充分显示，另一方面，这种表面磁场强度最好是该工件材料的磁饱和强度的 80%。这样既可避免因磁化不足造成的漏检，又可防止因过强磁化而带来的杂乱显示。

因此，可根据工件材料的磁化曲线，找出工件磁感应强度为 80%磁饱和强度时对应的磁场强度。如采用连续磁化法，则当工件表面磁场强度在 2 400 ~ 4 800（A/m）范围时，大部分铁磁性材料能满足上述要求。当采用剩磁法检测时，要达到与连续法相同的检测要求，就必须使工件表面的磁场强度达到 8 000 ~ 14 400 A/m。一般对容易磁化的材料采用电流的下限，不容易磁化的材料采用电流的上限。不同情况下，电流与磁场强度的关系如表 8.4-1 所示。

表 8.4-1　电流与磁场强度的关系

磁场位置	磁场强度计算公式
通电圆柱形导体表面	$H = 16I/R$
通电圆柱形导体内部	$H = 16Ir/R^2$
螺管线圈中心	$H = 32\pi NI\cos\alpha/L$

注：H 为磁场强度，A/m；I 为电流，A；R 为导体外表面及导体之外某点距导体中心距离，cm；r 为导体内部某点距导体中心距离，cm；L 为线圈长度，cm；N 为螺管线圈匝数；α 为线圈对角线与轴线之间的夹角。

对于截面有变化的工件，所选用的磁化电流应不小于按其最大直径算得的电流值的75%，但也不应大于按其最小直径所算得的电流的150%。另一方面，从工件最大直径处计算的磁化电流应不会烧蚀工件的最小直径处表面。对齿轮一类的盘状工件，在沿轴向通电进行周向磁化时，由于去磁因子的影响，齿尖上（边缘部位）的磁场强度比较低，可适当增大电流。对形状不规则的带筋工件，在凸起处由于去磁因子的作用，磁场强度较低，应补充局部磁化。另外一些有明显转角的工件，在转角处应适当提高磁场强度。

对形状复杂或反磁场比较大的工件，当用一固定电流进行磁化时，工件上各处的磁感应强度不同，甚至差别很大。此时，应采用磁粉检测标准缺陷试片，在工件的不同表面确定合适的磁化电流大小。通过调节磁化电流，使该处试片上人工缺陷刻槽处的背面形成比较清晰的磁痕。

2 分类

2.1 连续法和剩磁法

（1）连续法

连续法是在外加磁场磁化的同时，将磁粉或磁悬液施加到工件上进行磁粉探伤的方法。它的应用范围有：①适用于所有铁磁性材料和工件的磁粉探伤；②工件形状复杂不易得到所需剩磁时；③表面覆盖层较厚的工件；④使用剩磁法检验时，设备功率达不到时。

连续法的操作程序为：①在外加磁场作用下进行检验（用于光亮工件）预处理→磁化→浇磁悬液→检验→退磁→后处理；②在外加磁场中断后进行检验（用于表面粗糙的工件）预处理→磁化→中断→浇磁悬液→检验→退磁→后处理。连续法的操作要点是：①湿连续法：先用磁悬液润湿工件表面，在通电磁化的同时浇磁悬液，停止浇磁悬液后再通电数次，待磁痕形成并滞留下来时停止通电，进行检验；②干连续法：对工件通电磁化后喷撒磁粉，并在通电的同时吹去多余的磁粉，待磁痕形成和检验完毕再停止通电。

连续法的优点是：①适用于任何铁磁性材料；②最高的检测灵敏度；③可用于多向磁化；④交流磁化不受断电相位的影响；⑤能发现近表面缺陷；⑥可用于湿法和干法检验。但也存在局限性：①效率低；②易产生非相关显示；③目视可达性差。

（2）剩磁法

剩磁法是停止磁化后，再将磁悬液施加到工件上进行磁粉探伤的方法。它的应用范围有：①经过热处理（淬火、回火、渗碳、渗氮及局部正火等）的高碳钢和合金结构钢，矫顽力在1 000 A/m，剩磁在0.8 T以上者，才可进行剩磁法检验；②用于因工件几何形状限制连续法难以检验的部位，如螺纹根部和筒形件内表面；③用于评价连续法检验出的磁痕显示属于表面还是近表面缺陷显示。

剩磁法的操作程序为：预处理→磁化→施加磁悬液→检验→退磁→后处理。操作要点为①通电时间：0.25～1 s；②浇磁悬液2～3遍，保证各个部位充分润湿；③浸人搅拌均匀的磁悬液中10～20 s，取出检验；④磁化后的工件在检验完毕前，不要与任何铁磁性材料接触，以免产生磁写。

剩磁法的优点为：①效率高；②足够的检测灵敏度；③缺陷显示重复性好，可靠性高；④目视可达性好，可用湿剩磁法检测管子内表面；⑤易实现自动化检测；⑥能评价连续法检测出的磁痕显示属于表面还是近表面缺陷显示；⑦可避免螺纹根部、凹槽和尖角处磁粉过度堆积。剩磁法的局限性：①只适用于剩磁和矫顽力达到要求的材料；②不能用于多向磁化；③交流磁化受断电相位的影响；④检测缺陷深度浅，发现近表面缺陷灵敏度低；⑤不适用于干法检验。

2.2 湿法和干法

（1）湿法

湿法是将磁粉悬浮在载液中进行磁粉探伤的方法。它的应用范围有：①适用于锅炉压力容器焊缝、宇航工件及灵敏度要求高的工件；②适用于大批量工件的检查，常与固定式设备配合使用，磁悬液可回收；③适用于检测表面微小缺陷，如疲劳裂纹、磨削裂纹、焊接裂纹和发纹等。

湿法的操作要点为：①连续法宜用浇法，液流要微弱，以免冲刷掉缺陷的磁痕显示；②剩磁法用浇法和浸法皆宜。浇法灵敏度低于浸法，浸法的浸放时间要控制，时间长了会产生过度背景；③用水磁悬液时，应进行水断试验；④可根据各种工件的要求，选择不同的磁悬液浓度；⑤仰视检验和水中检验宜用磁膏。

湿法的优点为：①检验工件表面微小缺陷灵敏度高；②与固定式设备配合使用，操作方便，效率高，磁悬液可回收。它的局限性为检验大裂纹和近表面缺陷灵敏度不如干法。

（2）干法

干法是以空气为载体用干磁粉进行磁粉探伤的方法。它的应用范围有：①适用于表面粗糙的大型锻件、铸件、毛坯、结构件和大型焊接件焊缝的局部检查及灵敏度要求不高的工件；②常与便携式设备配合使用，磁粉不回收；③适用于检测大缺陷和近表面缺陷。

干法的操作要点是：①工件表面要干净和干燥，磁粉也要干燥；②工件磁化后施加磁粉，并在观察和分析磁痕后再撤去磁场；③以缓慢的气流或云雾状形式将干磁粉施加于被磁化工件表面上，并形成薄而均匀的磁粉覆盖层，应避免局部堆积过多；④在磁化时用干燥的压缩空气吹去多余的磁粉，风压、风量和风口距离都要掌握适当，并应有顺序地从一个方向吹向另一个方向，注意不要吹掉磁痕显示。

干法的优点有：①检验大裂纹灵敏度高；②干法加单相半波整流电流，检验近表面缺陷灵敏度高；③适用于现场检验。它的局限性为：①检验微小缺陷灵敏度不如湿法；②磁粉不易回收；③不适用于剩磁法检验。

2.3 橡胶铸型法与磁橡胶法

（1）橡胶铸型（MT-RC）法

橡胶铸型（MT-RC）法是将磁粉探伤所显示出来的缺陷磁痕，采用室温硫化硅橡胶加固化剂形成的橡胶铸型进行复印，再对复印所得的橡胶铸型进行目视或在光学显微镜下进行磁痕分析的方法。它的应用范围有：①适用于剩磁法，可检测工件上孔径不小于3 mm的内壁和难以观察到的部位的不连续性；②能间断跟踪检测疲劳裂纹的产生和发展；③复印缺陷磁痕的橡胶铸型可永久保存。

橡胶铸型（MT-RC）法的优点为：①检测灵敏度高，可发现长度为0.1～0.5 mm的早期疲劳裂纹；②能较精确测量橡胶铸型上裂纹的长度，并能通过间断跟踪检测疲劳裂纹的扩展，从而推断其扩展速率；③裂纹磁痕与背景对比度高，容易辩认；④工艺可靠，容易掌握，适用于外场检验；⑤橡胶铸型可作为永久记录，长期保存。但也存在局限性：①可检测的孔深受橡胶扯断强度的限制；②孔壁粗糙、孔形复杂、同心度差的多层结构的孔及其层间间隙均会增加脱膜的难度；③整个检验过程相当慢，对于大面积检测，成本高，不适用。

（2）磁橡胶（MRI）法

MRI法是将磁粉弥散于室温硫化硅橡胶中，加入固化剂后，倒人经适当围堵的受检部位。先磁化工件，在缺陷漏磁场的作用下，磁粉在橡胶液内迁移和排列。取出固化的橡胶



铸型，即可获得一个含有不连续性显示的橡胶铸型，可放在光学显微镜下观察分析。该法的应用范围有连续法，可检测孔径内壁的不连续性，也适用于水下检验。

磁橡胶法的优点是适用于水下检验。它的局限性是与MT-RC法比，对比度小，灵敏度很低，工艺难以控制，可靠性低。

3　工艺要点

所谓磁粉探伤工艺，是指从磁粉探伤的预处理、磁化工件（选择磁化方法、磁化规范和安排在合适的工序）、施加磁粉（根据工件要求选择湿法或干法，根据材料的剩磁 B_r 和矫顽力 H_c 选择连续法或剩磁法检验并施加磁粉）、磁痕分析（包括磁痕评定和工件验收）、退磁和到检验完毕进行后处理的全过程。即主要工艺过程包括预处理、磁化工件、施加磁粉、磁痕分析、退磁和后处理六个步骤。

只有正确执行磁粉探伤工艺要求，才能保证磁粉探伤的灵敏度。磁粉探伤的灵敏度，是指检测最小缺陷的能力，可检出的缺陷越小，探伤灵敏度就越高，所以磁粉探伤灵敏度是指绝对灵敏度。影响磁粉探伤灵敏度的主要因素有：①磁场大小和方向的选择；②磁化方法的选择；③磁粉的性能；④磁悬液的浓度；⑤设备的性能；b工件形状和表面粗糙度；⑦缺陷的性质、形状和埋藏深度；⑧正确的工艺操作；⑨探伤人员的素质；⑩照明条件。

3.1　预处理及工序安排

（1）预处理

因为磁粉探伤是用于检测工件表面缺陷的，工件的表面状态对于磁粉探伤的操作和灵敏度都有很大的影响，所以磁粉探伤前，工件的预处理包括以下工作：

1）清洁　清除工件表面的油污、铁锈、毛刺、氧化皮、金属屑和砂粒等；使用水磁悬液，工件表面要认真除油；使用油磁悬液时，工件表面不应有水分；干法检验时，工件表面应干净和干燥。

2）打磨　有非导电覆盖层的工件必须通电磁化时，必须将与电极接触部位的非导电覆盖层打磨掉。

3）分解　装配件一般应分解后探伤。因为：①装配件一般形状和结构复杂，磁化和退磁都困难；②分解后探伤容易操作；③装配件动作面（如滚珠轴承）流进磁悬液难以清洗，会造成磨损；④分解后能观察到所有探伤面；⑤交界处易产生漏磁场，形成非相关显示。

4）封堵　若工件有盲孔和内腔，磁悬液流进后难以清洗者，探伤前应将孔洞用非研磨性材料封堵上。应注意，检验使用过的工件时，小心封堵物掩盖疲劳裂纹。

5）涂覆　如果磁痕和工件表面颜色对比度小，可在探伤前先给工件表面涂覆一层反差增强剂。

（2）工序安排

1）磁粉探伤的工序应安排在容易产生缺陷的各道工序（如焊接、热处理、机加工、磨削、矫正和加载试验）之后进行。

2）对于有产生延迟裂纹倾向的材料，磁粉探伤应安排在焊接后24 h进行。

3）磁粉探伤工序应安排在涂漆、发蓝、磷化和电镀等表面处理之前进行。

3.2　磁化规范

（1）磁化规范的制定

对工件磁化选择磁化电流值或磁场强度值所遵循的规则，称为磁化规范。磁粉探伤应使用既能检测出所有的有害缺陷，又能区分磁痕级别的最小磁场强度进行检验，因磁场强度过大易产生过度背景，会掩盖相关显示，影响磁痕分析。

制定磁化规范应根据工件的材料、热处理状态和磁特性，确定采用连续法还是剩磁法检验及相应的磁化规范；根据工件的尺寸、形状、表面状态和欲检出缺陷的种类、位置、形状及大小，确定磁化方法、磁化电流种类、有效探伤范围及相应的磁化规范。

制定磁化规范的方法有两种：①用经验公式计算：对于工件形状规则的磁化规范可用经验公式计算，如通电法和中心导体法，连续法磁化规范常选用 $I=8D$，剩磁法磁化规范常用 $I=25D$，触头法磁化时，当工件厚度 $T\geqslant 20$ mm，$I=(4\sim5)L$，都属于经验公式；②用仪器测量工件表面的磁场强度：在实际应用中，由于工件形状复杂，很难用经验公式计算出每个工件各个部位的磁场强度，可以采用测量磁场强度的仪器，如特斯拉计（高斯计），测量被磁化工件表面的切向磁场强度，较用经验公式计算更为可靠。

无论采用何种磁化方法磁化，用连续法检验，工件表面的切向磁场强度至少为2.4 kA/m；用剩磁法检验，工件表面的切向磁场强度至少为8.0 kA/m。

上述制定磁化规范的方法，只考虑了工件的尺寸和形状，而未将材料的磁特性包括进去，这是因为大多数工程用钢，在相应的磁场强度下，其相对磁导率均可在240以上，用上述规范磁化均可得到所要求的探伤灵敏度。再者，钢材的品种很多，要测绘各种钢材在不同热处理状态下的磁特性曲线暂时还做不到。兵器工业部新技术推广所编写的《常用钢种磁特性曲线汇编》中，列举了90种钢材的246个不同热处理状态下的磁特性参数，并绘出磁特性曲线图，是一本很有参考价值的资料，是制定磁化规范最理想的方法。但由于它远远没有把所有钢种包括进去，所以只根据钢材的磁特性曲线制定磁化规范，现在还不能实现。

随着钢材品种的增加，钢材磁特性的差异也会愈来愈大。例如用2 400 A/m的磁场强度磁化钢材时，30CrMnSiA和30CrMnSiNi2A的磁感应强度分别为1.3和1.2 T，而65Si2WA、WNi-3、9Crl8、WNiSi-5则分别为0.66、0.20、0.05、0.02T。显然，它们用同一规范磁化是不合适的，不能保证大体上一致的检验灵敏度。因此，对于那些与普通结构钢的磁特性差别较大的钢材，最好是在测绘它的磁特性曲线后制定磁化规范，方可获得理想的探伤灵敏度。

利用钢材的磁特性曲线制定周向磁化规范时，可将磁特性曲线分为五个区域。Ⅰ区为初始磁化区，Ⅱ区为激烈磁化区，Ⅲ区为近饱和区，Ⅳ区为基本饱和区，Ⅴ区为饱和区，见图8.4-2。对于标准磁化规范，磁特性曲线剩磁法要磁化到基本饱和；连续法所需的磁场强度，一定要大于出现最大相对磁导率的磁场强度 $H_{\mu m}$。对于严格规范，剩磁法要磁化到饱和，连续法要磁化到近饱和。一般说来，无论标准规范或严格规范，周向磁化连续法所用的磁场强度约为剩磁法的1/3。国外也有标准要求将材料磁化到饱和磁感应强度的80%。

对于形状复杂的工件，当难以用计算法求得磁化规范时，也可以使用标准试片贴在工件不同部位，根据标准试片上的磁痕显示情况来确定大致的磁化规范。

（2）周向磁化规范

1）通电法和中心导体法　圆柱形或圆筒形工件用通电法或中心导体法进行周向磁化时，一般推荐按式（8.4-1）计算磁化电流值。

$$I=HD/320 \tag{8.4-1}$$

式中，I 为磁化电流，A；H 为磁场强度，A/m；D 为工件直径，mm。

我国几十年来普遍采用周向磁化标准规范，将磁场强度

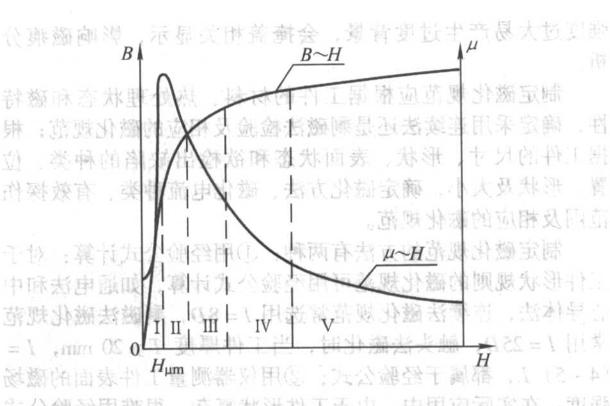


图 8.4-2　按磁特性曲线制定磁化规范

连续法至少为 2.4 kA/m，剩磁法至少为 8.0 kA/m，代入 $I=HD/320$ 中，即得出连续法和剩磁法磁化的经验公式 $I=8D$ 和 $I=25D$。式中交流电流（AC）值用有效值表示，单相半波整流电流（HW）和三相全波整流电流（FWDC）用平均值表示，通电法和中心导体法的磁化规范可按表 8.4-2 公式计算。

对锅炉压力容器磁粉探伤，按 JB 4730　1994 计算磁化规范。如轴向通电法磁化时，磁化电流值按式（8.4-2）~式（8.4-4）进行计算：

连续法：$I=(12\sim20)D$ 直流电（整流电）　(8.4-2)

剩磁法：$I=(25\sim45)\ D$　(8.4-3)

交流电连续法：$I=(6\sim10)\ D$　(8.4-4)

中心导体法也应按式（8.4-2））~式（8.4-4）计算。

2）偏置芯棒法　当芯棒直径为 50 mm 时，根据工件壁厚不同，连续法的偏置芯棒法磁化电流值可按表 8.4-3 计算。

表 8.4-2　通电法和中心导体法磁化规范

规范	适用范围	检验方法	零件表面磁场强度	磁化电流计算公式		
				AC	HW	FWDC
标准规范	适用于除特殊要求以外的工件检验	连续法	约 2.4 kA/m	$I=8D$	$I=6D$	$I=12D$
		剩磁法	约 8.0 kA/m	$I=25D$	$I=16D$	$I=32D$
严格规范	适用于有特殊要求的工件检验，如检验低磁导率沉淀类钢的夹杂以及弹簧、喷嘴管等特殊工件。	连续法	约 4.8 kA/m	$I=15D$	$I=12D$	$I=24D$
		剩磁法	约 14.4 kA/m	$I=45D$	$I=30D$	$I=60D$

注：I-电流，A；D 为工件直径，mm。

表 8.4-3　偏置芯棒法磁化电流

空心工件壁厚/mm	≥3~6	6~9	9~12	12~15
磁化电流 A	1 000	1 250	1 500	1 750

注：1. 当壁厚大于 15 mm 时，厚度每增加 3 mm，电流增加 250 A。厚度增加不足 3 mm，电流按比例增加。

2. 当芯棒直径 50 mm 与比相每增加或减小 12.5 mm 时，磁化电流增加或减少 250 A。

3）触头法　触头法周向磁化，其磁场强度与磁化电流大小成正比，并与触头间距和被检工件截面厚度有关。触头间距应控制在 75~200 mm 之间，两次磁化应有 10% 的重叠。连续法磁化规范按表 8.4-4 进行计算。

表 8.4-4　触头法周向磁化规范

板厚 T/mm	磁化电流计算公式		
	AC	HW	FWDC
$T<20$	$I=(3\sim4)\ L$	$I=(1.5\sim2.0)\ L$	$I=(3\sim4)\ L$
$T\geq20$	$I=(4\sim5)\ L$	$I=(2.0\sim2.5)\ L$	$I=(4\sim5)\ L$

注：I 为磁化电流，A；L 为两触头间距，mm。

4）感应电流法　感应电流法检测灵敏度可用 M1 标准试片通过试验确定，在工件的任何部位，中灵敏度（如 15/50）人工缺陷磁痕应清晰显示。

磁化电流也可用下式计算：$I=4.5\times$ 工件径向截面周长（长度单位用 mm）。

5）环形件绕电缆法　环形件绕电缆法如图 8.4-3 所示。磁场强度可近似地用式（8.4-5）计算。

$$H=NI/2\pi R \text{ 或 } H=NI/L \tag{8.4-5}$$

式中，H 为磁场强度，A/m；N 为电缆匝数；I 为磁化电流，A；R 为环形件的平均半径，m；L 为圆环的平均长度，m。

（3）纵向磁化规范

1）线圈法　线圈法纵向磁化通常是在环绕整个工件或工件的一部分的线圈里通电来完成的，可按式（8.4-6）~式（8.4-8）近似地计算磁化电流值，最终应用的电流值可通过标准试片进行试验验证。

低填充系数线圈纵向磁化法用于线圈横截面积是被检工件横截面积的 10 倍或更大倍数时。



图 8.4-3　环形件绕电缆法

① 对于偏心放置于线圈中的工件

$$I=\frac{45\,000}{N\ (L/D)} \tag{8.4-6}$$

② 对于正中放置于线圈中的工件

$$I=\frac{1\,690R}{N\left[6\ (L/D)\ -5\right]} \tag{8.4-7}$$

式中，L 为工件长度，mm；D 为工件直径，mm；R 为线圈半径，mm；I 为磁化电流，A。

如果工件有空心部分，用 D_{eff} 代替 D。这些公式仅适用于 $2\leq L/D<10$ 的情况，如果 L/D 大于 10，公式中 L/D 取 10。

高填充系数线圈（或绕电缆）法适用于线圈横截面积小于被检工件横截面积的 2 倍时。

$$I=\frac{35\,000}{N\left[\ (L/D)\ +2\right]} \tag{8.4-8}$$

式中各符号意义及注与低填充系数线圈相同。

中填充系数线圈法用于线圈横截面积是被检工件横截面积≥2 倍到 <10 倍时。

$$NI=\ (NI)_h\,\frac{10-\tau}{8}+\ (NI)_l\,\frac{\tau-2}{8} \tag{8.4-9}$$

式中，$(NI)_l$ 为按式（8.4-6）或（8.4-7）计算出 NI 值；$(NI)_h$ 为按式（8.4-8）计算出 NI 值。

τ 为线圈横截面积与工件横截面积的比值。（如线圈直径为 200 mm，工件为棒料，直径为 100 mm，则 $\tau=\pi\times100^2/\pi\times50^2=4$）

当计算空心圆筒形工件的 L/D 值时，D 应该用有效直

径 D_{eff} 来代替，D_{eff} 计算如下：

$$D_{eff}=2\left[(A_t-A_h)/\pi\right]^{1/2} \quad (8.4\text{-}10)$$

式中，A_t 为工件的总横截面积，mm^2；A_h 为工件空心部分的横截面积，mm^2。

对于圆筒形工件

$$D_{eff}=\left[(OD)^2-(ID)^2\right]^{1/2} \quad (8.4\text{-}11)$$

式中，OD 为圆筒形的外径，mm；ID 为圆筒形的内径，mm。

2）剩磁法检验（推荐规范）　进行剩磁法检验时，考虑 L/D 的影响，空载线圈中心磁场强度应分别不小于：

$L/D>10$　12 kA/m；
$5<L/D\leqslant10$　20 kA/m；
$2<L/D\leqslant5$　28 kA/m。

3）磁轭法　采用磁轭法磁化工件时，磁化电流大小可根据标准试片上磁痕显示或磁轭的提升力来确定。

当电磁轭的极间距为 200 mm 时，交流电磁轭至少应具有 44 N 的提升力；直流电磁轭至少应具有 177 N 的提升力。

（4）多向磁化

对于所有的磁化方法，垂直于磁通量的不连续性能被很好地显示出来。然而，不连续性的探测强烈地依赖于材料的磁导率、磁通密度以及试验介质的性质。

当然磁化激励也允许对那些不严格地垂直于磁通方向的不连续性进行检测。在这种情况时，可以应用多向磁化的方法，对不同方向的不连续行进行检测。常用的方法有：

1）复合直流磁场　这种磁化方法是用直流磁场同时对被检工件进行纵向磁化和周向磁化，如图 8.4-4 所示。合成的场的方向和强度不同于原先任何一个场，因此是很难预计场的方向和强度，特别是对复杂外形的被检工件，如果使场强随时间变化，就可以生成一个摆动的矢量场，可对不同方向的不连续性得到有效的检测。

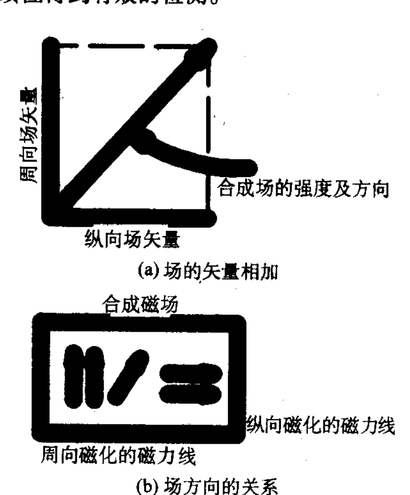


图 8.4-4　直流磁场的叠加

2）直流和交流的复合磁场　对于直流和交流复合磁场，它们的合成场的方向由于交流的变化，将随时间而改变（将随交流的频率而摆动）。

在直流轭铁（或线圈）和交流电流合成的情况下（图 8.4-5），合成的场便围绕着被检工件的轴而摆动（图 8.4-6）。一个静态场和一个动态场的合成产生一个以一定角度摆动的矢量场。磁矢量绕直流场所在的位置随时间摆动，并且在任一给定位置上，总是有足够的分量垂直于可能的不连续性。

3）复合交流磁场　用交流场进行互相垂直方向的磁化，便能获得周期性摆动的复合磁化场。相位差在 50°～130°之间变化。可以获得具有足够一致性的旋转的磁化矢量，相位

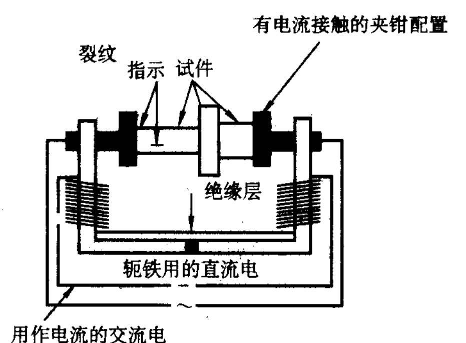


图 8.4-5　直流轭铁和交流电流的合成

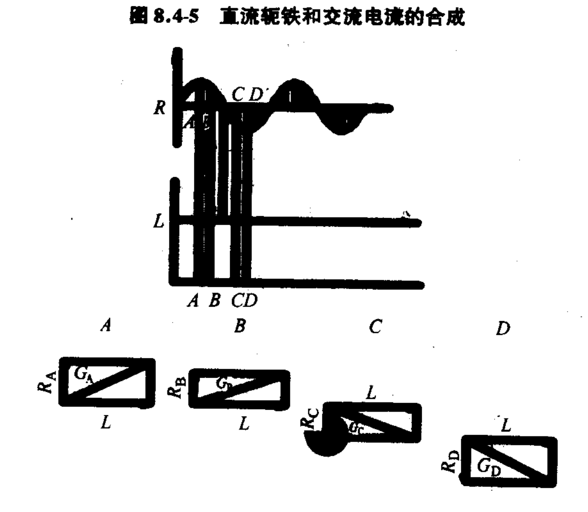


图 8.4-6　周向交流和纵向直流复合磁场的裂纹检测
R—周向磁化的矢量；L—纵向磁化的矢量；
G—合成场的矢量（在时间点 ABCD）

差为 90°且有相等的场强，便产生一个园形的旋转磁场。如图 8.4-7 所示。当从电源中输出的相位差为 120°的三相电流磁化时，结果是形成一椭圆形旋转磁场。

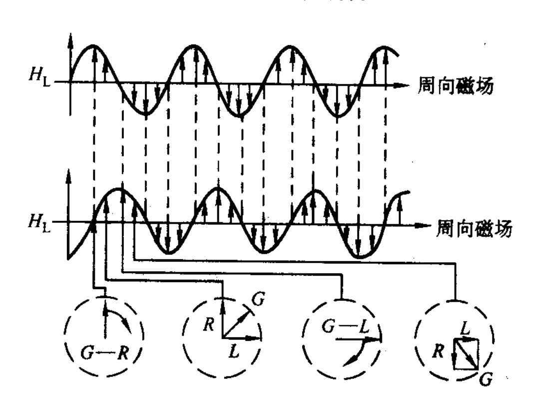


图 8.4-7　两个有相位差的交流场
（旋转磁场）合成的交变磁场

3.3 退磁

（1）退磁的意义

退磁就是将工件内的剩磁减小到不影响使用程度的工序。它可以通过使材料中的磁畴无规则的取向来完成。

铁磁性材料在磁化力的作用下较易磁化，一旦被磁化，即使除去外加磁场后，某些磁畴仍保持新的取向而不回复到原来的随机取向，于是该材料就保留了剩磁，剩磁的大小与材料的磁特性、材料的最近磁化史、施加的磁场强度、磁化

方向和工件的几何形状等因素有关。

工件在以下情况都会有意或无意地被不同程度地磁化，产生剩磁。如磁粉探伤时对工件进行磁化，工件被磨削、电弧焊接、低频加热、与强磁体（如起重机和机床的磁铁吸盘或永久磁铁）接触或滞留在强磁场附近，以及当工件长轴与地磁场方向一致并受到冲击或振动被地磁场磁化等。

纵向磁场和周向磁场磁化，都能在工件上产生剩磁。在不退磁时，纵向磁化产生的剩磁较周向磁化产生的剩磁有更大的危害性，因为纵向磁化的磁场，高度集中在工件两端并形成磁极，也容易用磁强计检测出。但它对退磁技术很敏感，容易退磁。周向磁化的剩磁与纵向磁化的剩磁完全不同，剩磁几乎全部都集中在工件中，很少泄漏于工件外部，因而用磁强计难以检测出。当然这在一定程度上也取决于工件的几何形状和磁化方法。例如，当用电流磁化一圆钢棒后，则用磁强计检测不出剩磁，因为磁路完全封闭在工件中，没有泄漏磁场。但在它上面刻一纵向键槽时，则在键槽两侧产生很强的漏磁场，吸附磁粉。所以在工件内部的剩磁，周向磁化要比纵向磁化大得多。为了对周向磁化过的工件进行退磁，最好先将工件纵向磁化后再退磁。

直流电磁化，在工件中会保留较大的剩磁，用交流电只能退掉工件表面的剩磁。直流磁化应使用直流电退磁，并且用较磁化时更大的磁化电流进行退磁。

工件上保留剩磁，会在进一步的加工和使用中造成很大的影响，所以在下列情况应退磁：

1）工件上的剩磁会影响装在工件附近的磁罗盘、仪表和电子部件的精度和正常使用；

2）工件上的剩磁会吸附铁屑和磁粉，在工件继续加工时，会影响表面粗糙度和刀具寿命；

3）工件上的剩磁会给清除磁粉带来困难；

4）滚珠轴承上的剩磁吸附铁屑或铁磁性粉末，会造成轴承磨损，并消耗运转能量；

5）电镀钢件上的剩磁能使电镀电流偏离期望流通的区域，影响电镀质量；

6）油路系统的剩磁吸附铁屑或铁磁性粉末，会影响供油系统畅通；

7）电弧焊过程中，剩磁会使电弧偏吹，造成焊位偏离；

8）工件进行两个或两个以上方向磁化时，若后道工序磁化不足以克服前道工序剩磁影响时。

但有些工件上虽然有剩磁，它既不影响后道工序的加工，又不影响工件的使用，所以在下列情况可以不退磁：

1）工件后道工序是热处理，将被加热到居里点温度以上；

2）工件是低剩磁高磁导率材料，如用低碳钢焊接的容器和机车的汽缸体；

3）工件有剩磁不影响使用；

4）工件将处于强磁场附近；

5）工件将受电磁铁夹持；

6）交流电两次磁化工序之间；

7）直流电两次磁化，后道磁化用更大的磁场强度。

(2) 退磁的原理

退磁的原理是将工件置于交变磁场中，产生磁滞回线，当交变磁场的幅值逐渐递减时，磁滞回线的轨迹也越来越小，当磁场强度降为零时，工件中残留的剩磁 B_r 也接近于零。如图 8.4-8 所示。

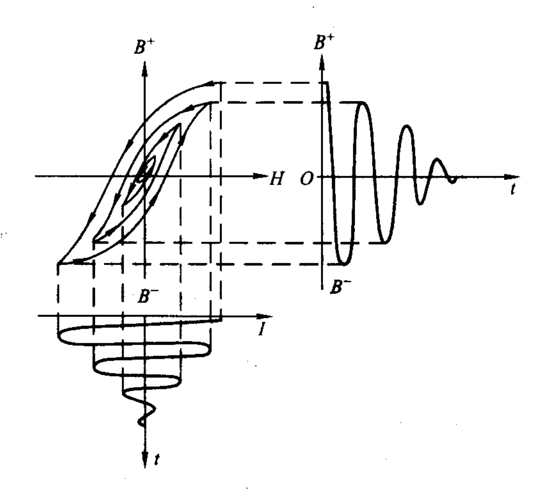


图 8.4-8 退磁原理

尽管工件退磁有许多种方法，但无论哪种方法，都是使退磁电流不断改变方向，磁场也不断改变方向，同时使退磁电流大小递减为零，磁场强度大小也递减为零，从而使剩磁接近于零。所以退磁可归纳为一句话“换向衰减同时进行”。

作为退磁指南，一是退磁所用的磁场强度至少应等于或大于磁化时所用的磁场强度，以克服矫顽力 H_c，并且足以使工件上原来的剩余磁场方向颠倒过来。二是磁场强度的递减量应尽可能的小，以便工件上剩余磁场都能得到换向。

(3) 退磁方法和退磁设备

1）交流电退磁　交流电磁化过的工件用交流电退磁，常采用通过法和衰减法，并可组合成以下几种形式。

通过法：线圈不动工件动，衰减磁场到零，或工件不动线圈动，衰减磁场到零，这两种方法也叫线圈法。

衰减法：线圈、工件都不动，衰减电流到零（线圈法）；两磁化夹头夹持工件，衰减电流到零（通电法）；两触头接触工件，衰减电流到零（触头法）；交流电磁轭通电时离开工件，衰减磁场到零（交流磁轭法）；扁平线圈通电时离开工件，衰减磁场到零。

① 通过法　对于中小型工件的批量退磁，最有效的方法是采用把工件放在装有轨道和拖板的退磁机上退磁，如图 8.4-9 所示。退磁时，将工件放在拖板上置于线圈前 30 cm 处，线圈通电时，将工件沿着轨道缓慢地从线圈中通过，并远离线圈，在距线圈至少 1～1.5 m 以外处（或有效磁化区以外）断电。

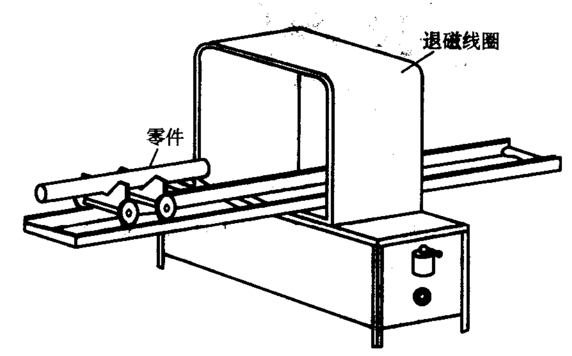


图 8.4-9 交流磁化线圈对工件退磁

对于不能放在退磁机上退磁的重型或大型工件，也可以将线圈套在工件上，通电时缓慢地将线圈通过并远离工件，在距工件 1 m 以外处断电。

② 衰减法　由于交流电的方向不断的改变，故可用自动衰减退磁器或调压器逐渐降低电流为零进行退磁。如将工



件放在线圈内，或将工件夹在探伤机的两磁化夹头之间，以及用支杆触头接触工件后将电流递减到零进行退磁。交流电退磁电流波形见图8.4-10a。

对于大型锅炉压力容器的焊缝，也可用交流电磁轭退磁。将电磁轭两极跨接在焊缝两侧，接通电源，让电磁轭沿焊缝缓慢移动，当远离焊缝0.5 m以外再断电，进行退磁。

对于大面积扁平工件的退磁，可采用扁平线圈退磁器，如图8.4-11所示。退磁器内装有U形交流电磁铁，铁芯两极上串绕退磁线圈，外壳由非磁性材料制成。用软电缆盘成螺旋线，通以低电压大电流，便构成退磁器。使用时，给扁平线圈通电后像电熨斗一样，在工件表面来回熨，熨完后使扁平线圈远离工件1.0 m以外后再断电，进行退磁。

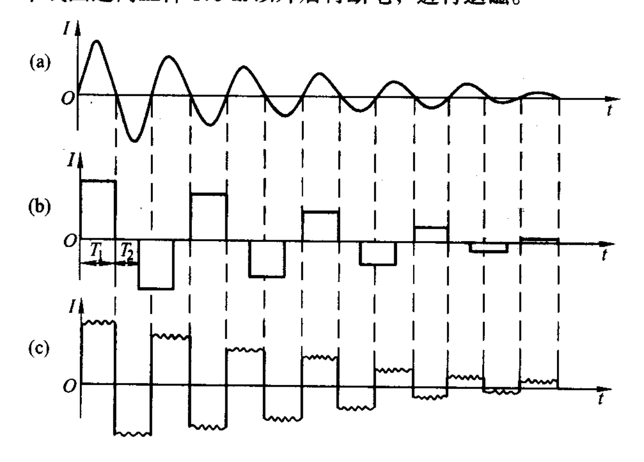


图8.4-10 退磁电流波形图
(a) 交流电；(b) 直流电；(c) 超低频电流

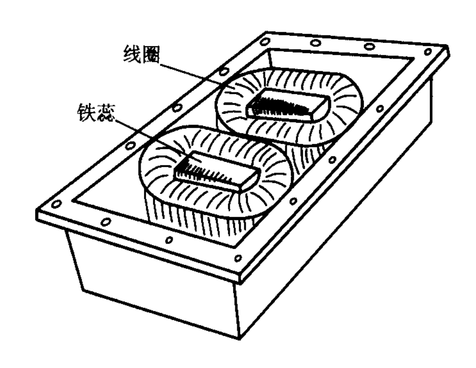


图8.4-11 扁平线圈退磁器

2) 直流电退磁　用直流电磁化的工件，为了使工件内部能获得良好的退磁，常采用直流换向衰减法和超低频电流自动退磁。

① 直流换向衰减退磁　通过机械的方法不断改变直流电（包括三相全波整流电）的方向，同时使通过工件的电流递减到零进行退磁，直流电退磁电流波形见图8.4-10b。图中 T_1 为电流导通时间间隔，T_2 为电流中止时时间间隔，要保证无电流时换向。电流衰减的次数应尽可能多（一般要求30次以上），每次衰减的电流幅度应尽可能小，如果衰减的幅度太大，则达不到退磁目的。这种退磁方法可采用美国的30点退磁装置。

② 超低频电流自动退磁　超低频通常指频率为0.5～10 Hz。根据公式 $\delta = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$ 电流的透入深度 δ 与频率 f 的关系，说明超低频电流可以透入工件内较深的部位，所以可用于对直流磁化的工件进行退磁，包括三相全波整流电磁化的工件进行退磁。CZQ6000型三相全波直流超低频退磁机，退磁电流频率分为3挡：0.39 Hz、1.56 Hz和3.12 Hz，退磁一次的时间分为三挡：0～15 s、0～30 s和0～60 s，这种自动退磁装置既能进行衰减法退磁，也能在线圈中进行通过法退磁。5 Hz超低频退磁电流波形见图8.4-10c。

3) 退磁方法的选择

① 通过加热提高工件温度至居里点以上，是一种最有效的退磁方法。虽然这种方法能彻底退磁，但不实用和不经济。

② 用交流电磁化的工件，用交流电退磁是有效的。尤其交流通过式退磁，方法简单，速度快，退磁效果好，因而被广泛采用。但由于趋肤效应的影响，限制了磁场的透入深度，交流电退磁对直流电磁化的深层剩磁是无效的。

③ 直流换向衰减退磁和超低频电流自动退磁，几乎对任何磁化方法磁化的工件都能退磁到不影响使用的水平，但这种退磁方法成本高，效率低。

(4) 退磁注意事项和剩磁测定

1) 退磁注意事项

① 退磁用的磁场强度，至少要等于或大于磁化时的最大磁场强度 H_m。

② 对周向磁化过的工件退磁时，最好应将工件纵向磁化后再退磁。

③ 交流电磁化，用交流电退磁；直流电磁化，用直流电退磁。如果先用直流电退磁，再用交流电退磁，可获得最佳效果。

④ 线圈通过法退磁时应注意：a) 工件与线圈轴应平行，并靠内壁放置；b) 工件 $L/D \leqslant 2$ 时，应接长后退磁；c) 小工件不应以捆扎或堆叠的方式放在筐里退磁；d) 不能采用铁磁性的筐或盘摆放工件退磁；e) 环形工件或复杂工件应旋转着通过线圈退磁；f) 工件应缓慢通过线圈并远离线圈1～1.5 m后断电。

⑤ 直流电退磁，电流衰减的幅度应尽可能小，衰减的次数应尽可能多。

⑥ 退磁机应东西放置，使线圈轴与地磁场垂直。

⑦ 已退磁的工件不要放在退磁机或磁化装置附近。

⑧ 退过磁的工件应进行剩磁测定。

⑨ 退磁时间不宜过长，一般在50 s内完成。

2) 剩磁测量　即使使用同样的退磁装置，不同材料、形状和尺寸的工件，其退磁效果仍不相同。因此，必须对工件退磁后的剩磁进行测量，对剩磁有严格要求和外形复杂的工件尤为重要。

退磁程度可用XCJ型或XCZ型袖珍式磁强计测量，也可以用特斯拉计，或剩磁测量仪测量剩磁。

不少规范都没有写明工件退磁后剩磁可以接受的界限，一般认为，剩磁不大于0.3 mT（240 A/m）的工件，对后道加工、焊接和仪表的使用都没有不利的影响。只有极少数工件，尤其是特殊用途的工件，必须通过试验制定更严格的退磁验收标准。

3.4 磁痕观察与记录

(1) 磁痕观察

磁痕的观察和评定一般应在磁痕形成后立即进行。

使用非荧光磁粉检验，必须在能够充分识别磁痕的日光或白光照明下进行，在被检工件表面的白光照度不应低于1 000 lx。

使用荧光磁粉检验，应在环境光小于20 lx的暗区紫外光下进行。在380 mm处，紫外辐照度不应低于1000 $\mu W/cm^2$。

检验人员进入暗室后，在检验前应至少等候5 min，以使眼睛适应在暗光下工作。检验人员连续工作时，工间要适



当休息，防止眼睛疲劳，影响磁痕观察。

(2) 磁痕记录

工件上的磁痕有时需要保存下来，作为永久性记录。磁痕记录一般采用以下方法：

1) 照相　用照相摄影记录缺陷磁痕时，要尽可能拍摄工件的全貌和实际尺寸，也可以拍摄工件的某一特征部位，以便了解磁痕的位置。为了解磁痕的大小和形状，应和刻度尺一起拍摄，以便读取尺寸。工件表面如果高度抛光，则应注意避免强光，分散磁粉要用无光的载液。

如果使用黑色磁粉，最好先在工件表面喷一层很薄的反差增强剂，就能拍摄出清晰的缺陷磁痕照片。

如果使用荧光磁粉，不能采用一般照相法，因为观察磁痕要放在暗区紫外光下进行，所以还应做以下工作：①在照相机镜头上加装520号淡黄色滤光片，以滤去散射的紫外光，而使其他可见光进入镜头；②在工件下面放一块荧光板(或荧光增感屏)，在紫外光照射下，工件背衬发光，轮廓清晰可见；⑧最好用两台紫外灯同时照射工件和缺陷磁痕；④曝光时间用1～3 min，光圈放在8～11之间，具体可根据缺陷大小和磁痕荧光亮度来调节，这样做就可拍出理想的荧光磁粉磁痕显示的照片。

2) 贴印　贴印是利用透明胶纸粘贴复印磁痕的方法。将工件表面有缺陷部位清洗干净，施加用酒精配制的低浓度黑磁粉磁悬液，在磁痕形成后，轻轻漂洗掉多余的磁粉，待磁痕干后用透明胶纸粘贴复印磁痕显示，均匀按压后揭下，再贴在记录表格上，连同表明磁痕在工件上位置的资料一起保存。

3) 橡胶铸型复印　用磁粉探伤橡胶铸型法复印缺陷磁痕显示，直观、擦不掉并可长期保存，是一种理想的磁痕记录方法。

4) 摹绘　在草图上或表格中摹绘，记录缺陷磁痕的位置、形状、尺寸和数量。

5) 可剥性涂层　在工件磁痕上喷以快干可剥性涂层，取下涂层，贴印下磁痕显示。

3.5 后处理

工件磁粉探伤完的后处理应包括以下内容：①清洗工件表面包括孔中、裂缝和通路中的磁粉；②使用水磁悬液检验，为防止工件生锈，可用脱水防锈油处理；③如果使用过封堵，应取除；④如果涂覆了反差增强剂，应清洗掉；⑤不合格工件应隔离。

编写：杨晓华（福州大学）



第 5 章　渗透方法

1 原理

渗透检测的基本原理就是在被检材料或工件表面上浸涂某些渗透力比较强的液体，利用液体对微细孔隙的渗透作用，将液体渗入孔隙中，然后用水和清洗液清洗材料或工件表面的剩余渗透液，最后再用显示材料喷涂在被检工件表面，经毛细管作用，将孔隙中的渗透液吸出来并加以显示。因此，渗透检测具有以下特点：

1）工作原理简单易懂，对操作者的技术要求不高；

2）应用面广，可用于多种材料的表面检测，而且基本上不受工件几何形状和尺寸大小的限制；

3）缺陷的显示不受缺陷方向的限制，即一次检测可同时探测不同方向的表面缺陷；

4）检测用设备简单、成本低廉、使用方便。

它的局限性主要是只能检测开口式表面缺陷，另外是工序比较多，探伤灵敏度受人为因素的影响比较多。

渗透检测对各种材料的开口式缺陷（如裂纹、气孔、分层、夹杂物、折叠、熔合不良、泄漏等）都能进行检查，特别是某些表面无损检测方法难以工作的非铁磁性金属材料和非金属材料工件。但对工件和材料的表面粗糙度有一定要求，因为表面过于粗糙及多孔材料和工件上的剩余渗透液很难完全清除，以致使真假缺陷难以判断。

（1）渗透原理

目前国内外渗透检测用的渗透剂绝大部分为液体，因此，必须研究渗透液在渗透过程中的毛细管现象、清洗剩余渗透液过程中的乳化现象和显像过程中的毛细吸附现象。

渗透检测中不同液体向固体孔隙中的渗透能力不同，称为液体的渗透力。渗透力的强度将明显影响发现缺陷的能力。液体的渗透力取决于液体的表面张力、液体与固体表面间的润湿角的大小、缺陷的形状和大小以及渗透液的黏度等因素。

液体的表面张力决定于液体的性质，同一种液体，其表面张力大小与温度有关。液体和固体表面间的润湿角就是液固体间的界面与通过气体、液体、固体交点，向液体表面所作切线之间的夹角（含液体部分），如图 8.5-1 所示。图中 A 点处于液-固-气三相的交界处，有三种界面张力作用于该点：即固体与气体之间的 F_S；气体与液体之间的 F_L；和固体与液体之间的 F_{SL}。当液滴处于平衡时，则

$$F_S = F_{SL} + F_L\cos\theta \tag{8.5-1}$$

从上式可知

1）当 $F_S - F_{SL} = F_L$ 时，则 $\cos\theta = 1$，$\theta = 0°$，此时液体在固体界面上完全润湿；

2）当 $F_S - F_{SL} < F_L$ 时，则 $0 < \cos\theta < 1$，此时，$90° > \theta > 0°$，液体对固体的润湿程度随 θ 的增大而减小；

3）当 $\theta \geqslant 90°$时，液体在固体表面润湿不良。

式中 F_L 是液体的表面张力，因此，润湿作用与液体的表面张力密切相关，表面张力愈小则 $\cos\theta$ 愈大，润湿角 θ 减小，而液体固体的润湿程度增加。因此，可以采用在液体中加入表面活性剂来降低表面张力，以达到提高润湿能力的效果。当然液体在固体表面的润湿程度不仅与液体本身有关，而且与被润湿的固体表面性质有关。

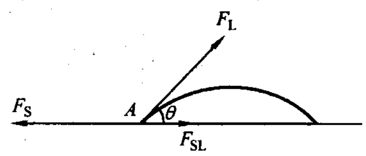


图 8.5-1　液滴在固体表面受力分析

细管中液面的高度和形状随液体对管壁的润湿情况不同而变化的现象称为液体的毛细现象，如图 8.5-2 所示。如果液体与毛细管壁之间的接触角 θ 小于 90°，液体润湿管壁，管中液面为凹面，液体在管中上升，如图 8.5-2a 所示；如果 $\theta = 90°$，不发生毛细上升或下降，如图 8.5-2b 所示；如果 $\theta > 90°$，液体在管中被压低，且不润湿管壁，液面为凸面，如图 8.5-2c 所示。在毛细上升的情况下，液体沿管子上升是靠四面上表面张力的分布使紧靠弯液面下的静压力下降，毛细管外部自由表面上的大气压力通过液体传递而把毛细管内的液体上升。图 8.5-3 清楚地显示出了引起液体在毛细管内上升的几种力的情况。

下降力（F_d）等于液柱的重量：$F_d = \pi r^2 hg\rho$　(8.5-2)

上升力（F_u）等于表面张力与弯液面周长的乘积：

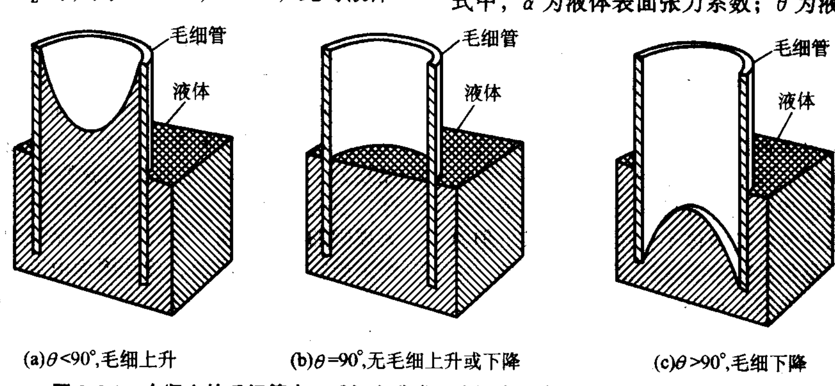
$$F_u = (F_L\cos\theta)\,2\pi r \tag{8.5-3}$$

式中，r 为毛细管内径；h 为管中液体上升的高度；g 为重力加速度；F_L 为表面张力；θ 为接触角。

液面停止上升时，上升力与下降力平衡，$F_d = F_u$，式（8.5-4）与式（8.5-5）经整理后可求出液面上升的高度。液面在细管中的上升高度正比于液体的表面张力和接触角的余弦，而与液体的密度和毛细管的直径成反比，可用下式计算，

$$h = \frac{4\alpha\cos\theta}{d\rho g} \tag{8.5-4}$$

式中，α 为液体表面张力系数；θ 为液体润湿角；d 为细管



(a)θ<90°,毛细上升　(b)θ=90°,无毛细上升或下降　(c)θ>90°,毛细下降

图 8.5-2　在竖立的毛细管中，毛细上升或下降取决于液体和毛细管壁之间的接触角

直径；ρ为液体密度，g为重力加速度。

如果毛细管是封闭的，有润湿力的液体在管内仍然是会上升的。但是由于被压缩在封闭端中的空气和蒸气会产生附加压力，所以液面的上升高度相对比较低。

润湿液体在间隔距离很小的两块平行板之间也会产生毛细现象，此时，液体表面的上升高度可用下式计算

$$h=\frac{2\alpha\cos\theta}{d'\rho g} \tag{8.5-5}$$

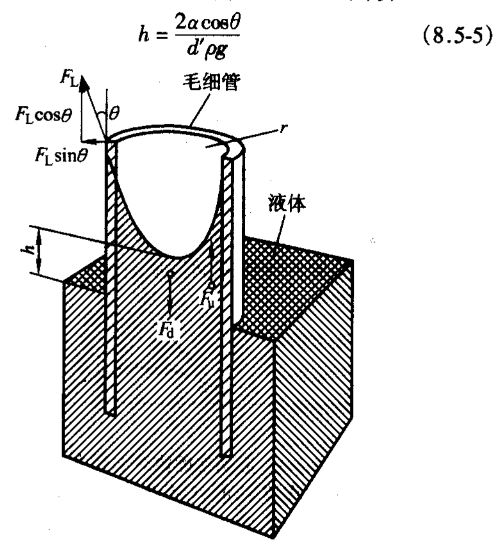


图 8.5-3 毛细上升时所受各种力的图解

下降力来源于液柱的重量，上升力来源于沿弯液面周长的表面张力

式中，d'为两块平行板之间的距离。

由此可见，在间距为d'的平行板之间，其润湿液体的上升高度恰为直径为d的细管内同样液体上升高度的1/2。

实际检测中，渗透液对材料或工件表面的渗透作用本质上就是液体的毛细作用。对开口于表面的点状缺陷的渗透就相当于渗透液在细管内的毛细作用；对于表面条状缺陷的渗透就相当于渗透液在间距很小两块平板间的毛细作用。

近年来，国外对固体窄间隙内液体薄层的研究表明：由于固体表面分子与液体分子的相互作用，在固体表面附近的液体分子表现出具有一定方位的倾向性，具有类似固体分子的性质，即能承受一定的剪力和拉力。液体层具有类似结晶物质的性质，边界层厚度为0.1 μm时，液体层已不能视为连续均匀的了。但是毛细现象随孔径变窄而增强有两个前提：1）由附加压强产生的毛细现象是一种连续介质的流体动力学现象；2）孔隙内固-气、固-液、气-液三个界面张力必须与孔隙宽度无关。因此，当固体窄间隙的宽度小于0.1 μm时，毛细作用大大减弱。另外，由于固体分子表面与液体的相互作用，润湿固体表面的液体流经固体表面时存在着静止不动层，即液体吸附在固体表面上，其厚度约为5×10^{-7}cm，使液体渗透受到妨碍。因此，可以认为0.1 μm是渗透检测中渗透液的最小渗透宽度，是渗透检测所能达到的最高灵敏度。

渗透液的黏度大小对渗透能力的影响不大，但对渗透速度有直接影响，黏度愈大，渗透速度愈慢，渗透时间愈长。同时，黏度大的渗透液也将使工件或材料表面上剩余渗透液的清洗增加困难，所以非常黏的液体不宜用作渗透液。但黏度过小，则在清洗时容易把缺陷中的渗透液洗掉。因此，一般渗透液常用的黏度范围是$(4\sim10)\times10^{-6}\ \mathrm{m^2/s}$（38℃）。

（2）清洗原理

完成渗透过程后，紧接着就是清洗过程，因为材料或工件被检表面剩余渗透液的除净与否将直接影响到探伤的正确性。一般用水清洗最方便，但由于渗透液的主要成分为油液，因此单纯用水清除被检工件表面上的渗透液很困难。若在水中加入一些乳化剂，清洗就容易得多，这是因为油水之间互不相溶，而当加入乳化剂后，由于乳化剂吸附在油水两相界面上，以其亲油基与油相连，亲水基与水相连，把油和水连接起来，从而防止了它们的相互排斥作用。一般表面活性剂都具有乳化油水的作用，水中乳化的浓度不必过大，通常厂家推荐的质量分数为5%～20%。

在渗透检测的清洗过程中，主要利用非离子型或阴离子型表面活性剂，这种表面活性剂又称乳化剂，其中最常用的是水包油型乳化剂。

在清洗被检工件表面剩余渗透液的同时，如果连同已渗入缺陷内的渗透液也被清洗了，那就会影响检测发现缺陷的能力，降低检测灵敏度和可靠性。因此，渗透液在缺陷中不致被清洗掉的能力愈强，则检测灵敏度和可靠性就愈高。这种能力称为渗透液在缺陷中的残留性能。对于水洗型渗透液采用具有凝胶现象的非离子型乳化剂就能提高这一性能，这是因为非离子型乳化剂与水混合时，其黏度随含水量的大小而变化，如图8.5-4所示。从图中可以看出，在一定范围内，水和乳化剂混合液的黏度可以变得极大。这样，当实际检测中用水清洗时，由于缺陷（特别是裂纹）的开口处与水的接触面有限，该处的混合液含水量容易处在形成凝胶的范围内，这就封住了裂纹开口处，而使已渗入缺陷中的渗透液不被水冲洗掉。而被检工件表面上的剩余渗透液因接触的水量大，因此，其黏度很小，很容易被水冲洗掉。

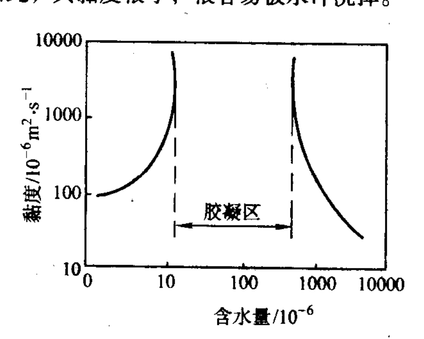


图 8.5-4 渗透液的含水量与黏度的关系

因此，在配制渗透液时。应在其组成中适当添加这些物质，如煤油、汽油、二甲苯、二甲基萘等。当然在配制显像液时应与此相反，应适当添加破胶能力大的物质，以使缺陷中的渗透液容易被显像膜吸附出来并扩展成像，常用的破胶物质有丙酮、乙醇等。

（3）显像原理

显像过程利用的也是渗透作用，当工件表面的一层渗透液被清除以后，缺陷中的剩余渗透液将部分回渗到工件表面，这看起来似乎与前面讲到的渗透液渗入缺陷有矛盾。实际上是当表面那一层多余的渗透液被去除后，缺陷内剩余的渗透液失去平衡，其中一部分会被吸到工件表面上来，利用的还是固体与液体间的附着力的作用，直至达到新的平衡。

显像剂一般都是由白色粉末和一些容易挥发的溶剂所组成，白色粉末的颗粒度在几个微米或更小的数量级范围，例如0.25～0.70 μm，它比缺陷缝隙的开口宽度要小得多。这样，当这些粉末微粒覆盖在缺陷缝隙上时，会形成非常细的无规则的毛细通道。这时，已被显像剂破胶的渗透液就会向粉末微粒缝隙中渗透，这是因为由毛细现象可知，毛细管的半径愈小，则附加压强愈大。因此，缺陷中的渗透液势必会被显像剂微粒充分吸附上来并加以扩展，这样，被检工件表面上的微细缺陷得到放大显示，使人眼容易看到。

使用显像剂的缺点是：①由于渗透液在显像剂中扩展而放大显示，必然引起分辨力的下降，使两个互相靠近的缺陷



难以分清；②渗透液在显像剂中迁移的结果，必然冲淡了染料或荧光添加剂的浓度，影响检测灵敏度；③如果显像剂层厚超过某一最佳厚度，缺陷检出的可能性必然下降。由于渗透检测时渗透液的荧光与着色强度大小对检测灵敏度影响比较大，因此，要求尽可能提高渗透液中染料或荧光物质的浓度，以有利于缺陷的显示。

2 方法

按渗透液中溶质的不同，渗透检测方法可分为荧光检测法和着色（或称染色）检测法。这两类方法按洗涤材料或洗涤材料施加时机的不同，又可分为水洗型渗透检测法、后乳化型渗透检测法和溶剂清洗型渗透检测法三种。其中水洗型还可分为水基型和自乳化型（也称预乳化型）两种。水基型以水为溶剂和渗透剂，自乳化型所用渗透液中预先就含有乳化剂成分，乳化剂含量多少还影响检测灵敏度。两者都直接用水清洗。后乳化型的渗透液中无乳化剂，因此在渗透后必须加一道乳化工序，即在被检工件表面施加乳化剂后才能用水清洗。溶剂型则不用乳化剂，而是直接用溶剂清洗工件表面。上述各种方法的优缺点和其适用范围如表 8.5-1 所示。

荧光检测法所用渗透液中含有荧光物质，缺陷的观察采用紫外线光源（也称黑光灯），使渗入缺陷内的荧光物质激发出荧光，在暗室中进行观察；着色渗透法所用渗透液中含有某些色泽鲜艳的染料，可在一般可见光条件下进行观察。

一般情况下，荧光检测法的灵敏度高于着色检测，这是因为人眼对黑色背衬中的亮点的分辨力高于对白色背衬中黑点的分辨率。此外，人眼对于各种颜色的感觉以黄绿色最为敏感，因此，紫外线照射能发出黄绿色荧光的物质，最适用于荧光检测。

从三种基本的渗透系统来看，应根据被检工件的表面状态、缺陷性质、受检时间与地点以及工件大小不同进行选择。

水洗型渗透系统检测效率高，但容易造成渗透液被过洗而降低检测灵敏度。这是因为渗透液的去除程度和速度取决于工艺条件，如喷嘴特性、水压、水温、水洗时间、工件表面状态以及所用渗透液本身的清洗性能等。

后乳化型渗透系统可以防止缺陷中的渗透液被过洗，因此，检测灵敏度高。它多了一道乳化工序，在乳化工序中最重要的是必须控制乳化时间，做到只使工件表面上的渗透液被乳化，而应防止缺陷内的渗透液也被乳化。后乳化型渗透系统虽然检测灵敏度比水洗型高，但它的检测效率比较低和成本比较高。

溶剂清洗型渗透系统一般适用于大型工件的局部检测或现场检测，它的操作工序与水洗型类似，也要防止过度清洗掉缺陷中的渗透液。

选择渗透检测方法和类型时，除了工件大小、形状以及被检工件的数量等因素外，最重要的是灵敏度高低和费用大小。一般来说，灵敏度愈高费用愈大。下面是 6 种渗透检测系统按灵敏度和费用逐渐减小的排列顺序：

1）后乳化型荧光检测；
2）溶剂去除型荧光检测；
3）水洗型荧光检测；
4）后乳化型着色检测；
5）溶剂去除型着色检测；
6）水洗型着色检测。

后乳化型荧光渗透检测方法在所有渗透检测方法中灵敏度最高，这种方法能发现宽而浅的缺陷和紧密的裂纹。渗透时间短，适合于工作量大的产品检测，缺点是增加乳化工序费用，以及需在黑光下检测。

溶剂去除型渗透检测方法除了多余渗透液是用溶剂去除外，其它均与后乳化方法类似。这种方法特别推荐用于局部检测或用水不方便的地方。其检测灵敏度比水洗法高。但由于施加溶剂需要特别小心且需增加时间，常妨碍这种方法的应用。

水洗型荧光渗透检测法在荧光方法中检测速度最快并且是可靠而相当经济。它既适用于小件也适用于大件，并能很好地适用于粗糙的表面和难以检测的区域，如螺纹和键槽部

表 8.5-1 渗透检测的种类、应用范围和优缺点

型式		着色探伤法		荧光探伤法	
		适用范围和优点	缺点	适用范围和优点	缺点
水洗型	自乳化型	适于检查表面较粗糙的工件，不需暗室和紫外线光源，操作简便，成本低	灵敏度低	最常用，适于检查表面较粗糙的工件，清洗简便，适用于中小件批量探伤	灵敏度较低，使用条件受限制，渗透液中不能混入水
	水基型	适于检查不能接触油类的工件	灵敏度很低	适于检查不能接触油类的工件	灵敏度很低
后乳化型		应用较广，具有高灵敏度，不需暗室和紫外线光源。适于检查较精密工件	多一道乳化工序	灵敏度最高，适于检查精密工件，渗透液中若混入少量水分对渗透性能影响不大，且挥发性小，能探出极细微缺陷和宽而浅的缺陷	多一道乳化工序，不适用于检查表面较粗糙的工件，应用受设备等条件的限制
溶剂清洗型		应用较广，特别是使用制式喷罐，可简化操作，适用于大型工件的局部探测	若无喷罐清洗时，手工操作不易掌握，不适于大批量生产，成本较高	灵敏度较高，使用喷罐时，可对大型工件进行局部检查。适于探测疲劳裂纹等细小裂纹	若无喷罐清洗时。手工操作不易掌握，不适于表面较粗糙的工件和批量工件的检查，成本较高



位。由于它的检测灵敏度低于上面所述的两种方法，因此不能发现开口浅的缺陷，也难于发现非常紧密的裂纹。还存在除液时被过洗的危险。

当要求灵敏度高于水洗型着色检测法时，应采用后乳化型着色检测法。但增加的乳化工序必然提高检测费用。着色渗透检测法不需要黑光灯。

溶剂清洗型着色检测法具有独特的优点，所有必须的配料都是可携带的，使用场所不受限制，既可在生产车间使用又可在外场使用。但是由于渗透剂去除问题，这种方法通常只限于作抽样检测或者限于在工件尺寸和检测场所不允许使用其它方法的情况下使用。

水洗型着色检测是所有渗透检测技术中速度最快和最简单的方法，但灵敏度最低。因此，当检测灵敏度要求不高时，这种方法最实用。

除了上述常用的渗透检测方法外还有一些其他渗透检测方法：

1）高灵敏度水洗型渗透检测法　一般的水洗型渗透检测法的灵敏度不如后乳化型高，实际生产中由于它清洗方便，所以都用在表面粗糙或要求不高的工件的检测，不能胜任精细的检测任务。高灵敏度水洗型渗透检测法克服了普通水洗型渗透检测因大量冲水会造成“过洗”的缺点，从而大大提高了检测灵敏度。基本上可以达到溶剂清洗型和后乳化型渗透检测法的水平。

2）溶剂清洗和水洗两用型渗透检测法　一般溶剂清洗型的渗透剂不能用水清洗，同时一般也不能用溶剂来清洗水洗型渗透剂，水洗型渗透剂中加有一种能与水相遇呈凝胶的活性剂，这种水凝胶剂在一般情况下不能与有机溶剂相遇呈凝胶。溶剂清洗型渗透剂中含有能与有机溶剂相遇呈凝胶，而与水相遇不能凝胶的物质。溶剂清洗和水洗两用型渗透剂中含有一种能与水和有机溶剂都能凝胶的活性剂，所以能用两种方法清洗，给渗透检测工作带来很多方便。

3）高温型渗透检测剂　适用于在制造过程中的质量控制和维护机械在使用状态下的安全运转，我国研制的高温着色渗透检测液的温度界限为5～180℃，使用的温度范围比较宽。

4）反应型着色渗透检测剂　所谓反应型着色渗透检测剂，是指所用的渗透剂不是一般的染色力极强、颜色很艳的红色染料溶液，而是一种无色透明或淡黄、淡红等颜色极美的透明液体。当它与显像剂相遇时起化学反应后才显示出鲜艳的颜色。它的特点是减少残留红色的污染，灵敏度也可达到普通型号渗透检测剂的水平。

5）不燃型渗透检测剂　一般的渗透检测剂多数是一些一级易燃品，在运输、储存、使用过程中都要采取一定的消防措施。这不但给检测工作带来麻烦，而且还增加许多消防费用。不燃型渗透检测剂也是由有机溶剂配成的，但在渗透液中有意使各成分配伍，使氢氧基达不到燃烧条件（燃烧条件有3个：即温度、氧气和氢氧基），同时还使某些成分在受热分解后释放出低毒的隔氧气体。

6）悬浊渗透检测液　普通渗透检测剂中的渗透液都是真溶液，而悬浊渗透液则是一种含有不溶解染料的悬浊液，染料的粒度一般为直径0.2～5 μm。悬浊液渗透检测剂是供检查非致密的材料及工件用的，如瓷器坯料、松质塑料、水泥制品等。由于这些材料具有普遍、平均吸收渗透液溶剂的作用，使染料颗粒在表面的沉积也是平均的。一旦表面有裂纹等缺陷，缺陷内壁就是增加出来的吸收面，悬浊渗透液的溶剂在缺陷处被吸收的量大于无缺陷处的吸收量。染料颗粒或是在缺陷处堆积或是在缺陷处形成高浓度区，即能显示缺陷所在位置。上述吸液性强的材料表面不能采用普通渗透检测剂，否则工件表面会吸上一层红色染料或荧光染料，几乎使衬度下降到零而无法鉴别缺陷的存在。

上述介绍的几种特殊渗透检测剂和检测方法，由于各有其局限性，因此还没有得到普遍应用。

尽管液体渗透检测通常限于检查表面缺陷，但有时也可用于各种类型容器的渗漏检测。用渗透剂检查泄漏时，通常不必进行显像，因为，只要渗透时间长，渗过泄漏处的渗透剂足以在黑光灯下观察出来。也可在涂覆渗透剂的工件外测涂覆显像剂来检测更细微的泄漏。为确保检查出厚焊缝或厚工件上的泄漏，要求很长的渗透时间，一次渗透甚至长达若干小时。

3　工艺要点

3.1　渗透检测用设备

除荧光渗透检测所用的紫外线（黑光）光源外，对于渗透检测来说没有什么特殊的专用设备。但是这种看法仅在下列几种情况下才是正确的，例如：只检测少数几个工件；大型工件的局部检查；灵敏度要求不高以及外场检查等。实际上在多数情况下，最好在专用设备上进行检测。例如，典型的水洗型荧光渗透检测系统成套设备包括七个工序：施加渗透剂；滴落多余的渗透剂；水洗；在紫外线下检查清洗效果；干燥；施加显像剂；最后在紫外线下检查缺陷。如图8.5-5所示。

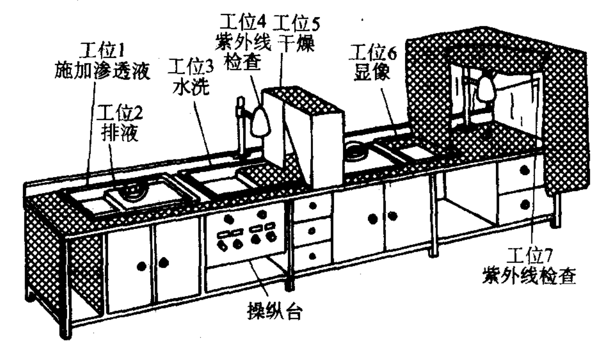


图8.5-5　水洗型荧光渗透系统检查工件所用的包括7个工位的典型成套设备

若是用于后乳化型检测系统，则可在渗透液滴落之后，水洗之前，增加一道工序，给工件涂上一层乳化剂。

对批量不大的检测，特别是外场检测，通常采用轻便型设备。一套轻便型设备实际上只是包括几个分别装有预清洗剂、渗透剂和显像剂的压力喷罐。荧光检测系统还包括有一台供检查用的小型手提式紫外线灯。

3.2　灵敏度试片

目前用得最多的评价渗透液性能的方法是用人工缺陷试片进行检测并以人工能发现的缺陷缝隙宽度和深度的数量级的大小作为灵敏度高低的标志，这种方法的缺点是重复性较差。除了用人工缺陷试片测定渗透检测灵敏度外，还可用下述几项指标来衡量：①毛细管爬高；②着色渗透液的色深和荧光渗透液的荧光强度；③渗透液在金属表面的扩散长度；④渗透液的黏度。

为了确保检测结果的充分可靠，应对检测液的性能和操作方法经常进行鉴别，灵敏度试片就是这种鉴别用的工具。因为到目前为止，渗透检测还没有一套定量的评价方法，实际上经常是凭经验进行操作。尽管检测用材料出厂之前都进行过有关理化性能的测试，但这些性能参数与检测用材料应能达到的检测灵敏度之间也没有明确的定量关系。因此，每一次检测操作最终所能达到的检测灵敏度究竟如何是不清楚的，很难对操作者的技术水平做出客观评价。因此，国内外



所有渗透检测标准都规定了渗透检测试片的使用。

从目前所用的检测用材料和检测方法的水平来看，所谓超高灵敏度检测剂已能清晰地显示宽 0.51 μm、深 10 μm 左右，长度在 1 mm 以下的微细裂纹。一般中高灵敏度检测剂按要求使用时也能发现宽度在 1 μm 以上的细裂纹。因此，目前对渗透检测用灵敏度试片，其工作面上至少要有宽度小于 1 μm 的微细裂纹存在，且其深度也不允许过大。

铝合金对比试块是国际上最通用的渗透检测用试块，试块外形尺寸为 75 mm × 50 mm × 8 mm，材料为 LY 12 硬铝，铝合金对比试块的用途比较广：①用作检测剂灵敏度对比试验；②用于检查探伤操作是否恰当，工艺参数是否合理；③用于检查荧光渗透液的老化性。目前市场上供应的铝试块表面往往过于粗糙，而且它的裂纹一般过大，裂纹的花纹和宽度分布也不理想。

不锈钢镀铬辐射裂纹试块，也是国际上比较常用的渗透检测用试块，它常用来作为渗透检测随班检查用试块，以检查工件材料、设备状态与人员操作水平是否正常。

上述两种试块使用时的关键是在每次使用后，在施加新的检测剂或改换工艺条件重做之前，试片是否得到彻底清洗。一般，在短时间内彻底清洗试片比较困难，这方面，铝合金试块的清洗要容易一些。但不锈钢镀铬试片的裂纹间隙不容易被腐蚀，因此它的使用寿命比较长。

美国波音公司采用一种所谓 5 点式渗透检测用综合试块（PSM－5），其基体是一块 150 mm × 100 mm 的不锈钢薄片，工作面上一半涂硬铬；另一半经吹砂处理。由于它在反映检测灵敏度的同时还能反映检测剂的清洗性能，因此称为综合试块。

在这种试块的镀铬面上有 5 组辐射裂纹，与常见的三点式试块不同的是这 5 组辐射裂纹的直径都比较小，最小的 1 mm左右，其裂纹的深度和宽度也非常小。因此，可用来比较检测剂的灵敏度，如果操作正确，则用超高灵敏度检测剂时可显示 5 组裂纹；用高灵敏度检测剂时可显示 4 组（偶尔 5 组）裂纹；而当用中灵敏度检测剂时，则可显示 3 组裂纹。

渗透检测用灵敏度试块的使用与其他检测方法的灵敏度试块不同，例如超声波检测用灵敏度试块可以拿来就用，不受使用次数的影响。然而渗透检测用灵敏度试块在重复使用时，必须加以清洗处理，把已渗入缺陷中的渗透液等杂物尽可能地被全部清洗干净。最常用的清洗方法有下列两种：

1）水煮法　把试块浸在盛有水的烧杯中，然后加热煮沸半小时，当缺陷中的杂物基本被除净后，再把试块烘干。

2）溶剂浸泡法　将试块浸泡在溶剂中，保持一定时间。这种溶剂应根据检测剂的配方进行选择，一般常选用丙酮。

3.3 检测用材料

1）检测液　着色检测液的基本组成为染料、溶剂、渗透剂以及多种用于改善液体性能的附加成分。在实际配方中，一种化学试剂往往同时可以起几种作用，例如：在不少配方中渗透剂往往就是染料的溶剂，常用的染料溶剂和渗透剂有煤油、松节油、苯、乙醇、水杨酸甲酯、水杨酸异戊酯、α－溴化萘等。常用的着色染料大多为油溶性染料，如苏丹红、烛红、油溶红、荧光红、刚果红等。其中尤以苏丹红使用最广。

荧光渗透液的基本成分由荧光物质、溶剂、渗透剂和附加成分组成。常用的荧光物质的颜色是浅蓝色和黄绿色，例如煤油为浅蓝色，煤油加航空油为蓝白色。

荧光物质的荧光强度和波长与所用溶剂的性质和浓度密切相关，也可以采用“串激”的方法，即在渗透液中加入两种或三种荧光材料，充分利用激发光光源的全部能谱来提高荧光渗透液的荧光强度。

2）清洗剂　常用清洗剂的组成为乙醇、丙酮、油酸和各种表面活性物质，然后再用热水冲洗，清洗时洗涤水的温度一般不超过 40℃。当温度超过 40℃时，缺陷中的渗透液有被洗去的危险。水的压力至少应为 200 Pa，但一般不超过 350 Pa。

此外，渗透检测通常还需要预清洗，预清洗（或称表面准备）对检测灵敏度有很大影响，预清洗采用的材料，在工厂生产中大多数是三氯乙烯蒸气和汽油。

三氯乙烯的溶油能力在常温下比汽油大 4 倍，在 50℃时大 7 倍，这种溶剂的沸点为 87℃，容易进行蒸气除油。三氯乙烯的除油过程是当其沸腾后变成蒸气，蒸气遇到工件后冷凝，而将工件上的油污溶解掉，当被检工件的温度达到三氯乙烯的沸点时，蒸气便不在工件上冷凝，此时除油过程结束。

三氯乙烯在使用过程中受热、光、氧的作用易分解呈酸性，因此，在使用中要经常测量酸度值，避免三氯乙烯变酸而腐蚀工件。三氯乙烯蒸气具有麻醉作用，应避免吸入人体。钛合金不宜用三氯乙烯除油，否则容易产生应力腐蚀裂纹。

工件从三氯乙烯除油槽中取出后，需待冷却到 40℃以下方可进行渗透工序。汽油清洗法的清洗效果比三氯乙烯差，但操作简便、迅速、费用低廉，应用仍比较广泛。

3）显像剂　干式显像剂以白色粉末为吸附剂；湿式显像剂一般由溶剂、吸附剂、限制剂和表面活性剂组成，速干式显像剂一般由溶剂、吸附剂、限制剂和稀释剂组成。

溶剂湿式显像剂常用水作溶剂，速干式显像剂则以低沸点有机溶剂，如丙酮、苯、二甲苯等为溶剂。

吸附剂多数为白色粉末，如氧化锌、氧化镁、氧化钛、二氧化硅、高岭土等，其中以氧化锌和氧化镁应用最多。常用的显像粉末粒度为 1～3 μm。

限制剂是用于增加显像剂的黏度，限制所显图像的扩大。常用的有胶棉液、醋酸纤维素、过氧乙烯树脂、糊精等。湿式显像剂中常以糊精作限制剂，速干式显像剂中则以胶棉液为限制剂。

稀释剂应能溶解限制剂，并适当提高限制剂的挥发性，从而可调节显像剂的黏度，常用材料为丙酮、酒精等。

3.4 检测工艺

渗透检测所能发现缺陷的能力，一方面取决于检测剂性能的优劣；另一方面，也取决于操作方法和工艺的正确与否，因此，需要研究各工序的工艺要点非常重要。

（1）预清洗

预清洗是渗透检测的关键步骤，特别是对在役使用过的零部件，如果不充分去除工件表面的污染，将可能漏检某些缺陷，这是因为：①渗透剂不能渗入缺陷中去；②渗透剂可能与缺陷中已有的污染起反应，使其失去发现缺陷的能力；③紧靠缺陷周围表面保留有足够的渗透剂，会遮盖真正的缺陷显示。

所有的涂层如漆层、镀层或喷涂层，必须在进行渗透检测前去除。如果没有很好的预清洗，渗透剂渗入残留的漆层、陶瓷涂层、喷涂层、热处理或焊接造成的氧化皮等将会产生假的缺陷显示。

清洗方法通常可分为化学法、机械法、溶剂法或几种方法的组合。典型的化学清洗法包括酸或碱清洗、酸蚀、化学浸蚀和熔盐槽清洗。机械清洗法包括用滚筒清理、湿吹砂、干吹砂、钢丝刷刷、高压水或蒸汽清洗和超声波清洗等。尽管水浇、溶剂喷洗、溶剂擦除方法等都广泛采用，但最常采用的方法是蒸汽除油。蒸汽与洗涤剂联合使用，超声波清洗

与洗涤剂或溶剂联合使用等也都适用于一定场合。清洗方法和它们的主要用途如下：

1）机械方法　滚筒磨蚀可用于去除轻微的氧化皮、毛刺、焊剂、硬钎焊断流、锈斑、铸模或芯子材料。不要用于软金属上，如铝、镁或钛；干吹砂可用于去除轻微的或重的氧化皮、焊剂、断流、锈斑，铸模或芯子材料、喷涂层、积碳等任何易碎的沉积物；湿吹砂和干吹砂一样，沉积物是轻微的，要求有更好的表面和更好的尺寸控制；钢丝刷可去除轻微的氧化皮、焊剂和断流；高压水和蒸汽通常与碱性清洗剂或洗涤剂一起使用，特别用于去除加工车间的污物如切削油、抛光剂、油脂、铁屑、电火花加工的沉淀物等；超声波清洗通常与洗涤剂和水或与溶剂一起使用，用于从大批量的小零件上去除粘附的车间污物。

2）化学方法　碱洗可去除硬钎焊断流、锈斑、氧化皮、油脂、抛光剂、积炭，通常用于手工操作劳动量大的大工件上，也用于铝合金包铝层的去除；酸洗可用强的酸液去除严重的氧化皮，中等强度的酸液用子去除轻微的氧化皮，弱的（浸蚀）酸液用于清洗轻微污染的金属；熔盐槽清洗可改善和去除严重的氧化皮。

3）溶剂清洗方法　蒸汽除油可去除车间加工的油污、油脂，通常采用氯化物溶剂，但不适用于钛零件除油；溶剂擦洗，除手工操作外，其他与蒸汽除油一样，可以使用非氯化物溶剂，用于局部的小面积清洗。

（2）渗透

渗透处理根据不同条件可采用液浸法、喷洒法、涂刷法或静电喷涂法等。液浸法的渗透比较充分，速度较快，适用于检测批量较大的小型工件。喷洒法和涂刷法适用于大型工件或焊接件的局部检测，用喷洒法时因雾状渗透液容易污染工作环境，应采取必要的通风和防火措施。静压喷涂法利用静吸引力吸附渗透液，因此，渗透作用和利用率都比较好，适用于大型工件或批量较大工件的渗透处理。

渗透需要一定时间，它随缺陷大小、深度、形状和性质而不同，它还与渗透液种类、性质、工件的材质和渗透温度等有关，当对工件有较高检测要求时，应适当延长渗透时间以便充分发现缺陷：当然渗透时间过长不但降低生产效率，而且工件表面渗透液的挥发和沉积，必然增加清洗处理的困难。另外，随着溶剂的挥发，容易造成渗透液成分改变，不利于渗透液的重复使用。按检测方法、工件材质和缺陷性质不同，所需的渗透时间一般为 2～30 min，平均约为 15 min。

渗透时间还取决于温度，规范要求被检部件和渗透液的温度应在 15～50℃之间。温度愈高渗透速度愈快，但温度过高会使渗透液挥发，以致使检测无法进行；温度太低则必须延长渗透时间或因渗透液黏度过大不能渗入缺陷而无法进行检测。

渗透过程完成后，为便于乳化和清洗应进行排液处理，使工件表面剩余的渗透液流回槽中。为使被检工件表面残留的渗透液层厚薄均匀，一般工件的排液时间为 0.5～5 min。

（3）乳化与清洗

乳化处理是后乳化型渗透检测的一道工序，乳化处理不但有利于工件表面剩余渗透液的清除。而且由于非离子型乳化剂的胶凝现象而使已渗人表面缺陷内的渗透液不会被水冲洗掉，这就保证了后乳化型渗透检测具有较高的灵敏度。

乳化剂根据其黏度、浓度、化学成分以及工件表面粗糙度的不同，可在几秒钟到几分钟内起作用。不同乳化剂的具体乳化时间根据制造厂推荐或由试验决定。乳化剂有油基和水基两种，油基乳化剂通过扩散起作用，水基乳化剂是靠净化作用从工件表面置换多余的渗透剂而起作用。

必须尽可能快地对工件所有需检测的部位涂覆乳化剂，常用的乳化时间是 15 s 到 3 min。乳化时间过长时，乳化剂可能与缺陷中的渗透液相互作用，因被清洗掉而降低检测灵敏度。乳化时间过短时，则因乳化不足而不能把工件表面的渗透液全部清洗掉，从而使本底色泽增加，降低了显示缺陷的对比度。

工件乳化后进行清洗处理，必须正确掌握洗涤的程度，水洗时最好采用具有适当压力的淋浴状流水冲洗，水温一般在 15～40℃，水压为 0.15～0.3 MPa。

溶剂清洗法是直接通过溶剂溶解工件表面多余的渗透剂，它有两种类型：可燃型与不可燃型。可燃型清洗剂不含卤素，但有着火的潜在危险；不可燃型通常包含卤素，虽不会着火，但有毒，在某些场合不适用。溶剂清洗法最好采用喷罐清洗，否则不易掌握。

（4）显示

清洗干燥后即可进行显像处理，按所涂显像物质的不同，有干式、湿式和静电喷涂显像法等。

显像剂的采用是为了提高可见度，尽量把可能被漏检的、不清晰的显示在使用显像剂后变得明显可见，同时也能缩短检测时间。因此应具有下列功能：

1）能将缺陷中的渗透液尽可能吸附出来；

2）提供了渗透剂扩展的衬底；

3）能提供一个与缺陷有良好对比的本底，同时能遮住工件表面本身不良的衬底；

4）能起到一定的清除缺陷中残余渗透剂的作用，这对有些情况很重要，显像剂不可能将裂纹中的残余渗透剂完全吸附清除干净，因此焊缝补焊时必须把有裂纹的焊缝铲除，否则补焊时就会引起麻烦。

干式显像法用干燥的白色微细粉末作为显像材料广泛用于荧光检测法，而极少用于着色检测法。理想的干显像粉应是轻质、松散、容易喷洒、能在干燥的工件表面上形成薄膜的一定粒度级配比的混合物，干显像粉的成分和颜色不应吸收黑光。干式显像的缺点之一是空气中到处漂浮着干粉，应尽可能把操作室密闭起来，以改善操作人员的劳动条件。

湿显像法所用显像液是由水、白色粉末、糊精和少量表面活性剂按一定比例组成的悬浊液，一般与水洗型渗透液组合使用，适用于检查批量较大的中小型工件，也可以用容易挥发的有机溶剂和白色粉末组成的速干式显像剂。静电喷涂显像法一般与速干式显像液配合使用，适用于大型工件的显像。

显像时间随显像方式的不同而有差异：干式显像法通常为渗透时间的一半，一般为 3～5 min；湿式显像法需要加热干燥，一般为 5～10 min；速干式显像法是在室温下自然干燥，故需 5～15 min。显像时间过长会造成较宽、较深缺陷的痕迹过宽或混乱。

若要显示工件上更为微细的表面缺陷，可以适当延长显像时间，但不宜过长。

在干燥处理程序上，干式显像和湿式显像也不相同：干式显像应在喷洒显像粉之前，使表面干燥，干燥温度视工件大小、厚薄不同选择在 30～50℃之间，不宜过高，以防缺陷中渗透液蒸发过多而不能显示缺陷；湿式显像则是在工件上喷涂显像液之后再进行干燥处理，目的是为了加速显像液中水分的蒸发，使缺陷内的渗透液容易被干燥的显像薄膜吸附，湿式显像干燥温度比较高，大致在 70～90℃之间。因此，湿式显像时间可以缩短，这是因为缺陷中的渗透剂由于烘干时的温度高，会加快渗出到工件表面上来，而且显示膜早已具备，只需经过很短时间就可对工件进行观察检测。此时，大缺陷中的渗透液还没有来得及大量渗出来，因此缺陷显示的清晰度良好。

对一些处于高温工作状态或工作应力较大的工件进行渗透检测时，可以采用应力荧光渗透检测法。一方面将被检工



件加载，使它处于相当于工作时所承受载荷的应力状态；另一方面，对被检工件同时进行渗透处理，这时工件表面的微细裂纹在应力状态下容易被渗透液渗入，从而有利于提高检测灵敏度。

荧光渗透检测时，工件经渗透和清洗后，不再施加显像剂，而是直接观察缺陷痕迹，这种检测方法也称为无显像处理渗透检测法。但只适用于高辉度的荧光渗透检测法，而不适用于着色渗透检测法。这是因为前者即使无显像膜作背衬，已渗入缺陷中的荧光液在暗室中用紫外线照射后也会有清晰的荧光显示，而后者若无白色显像膜作背衬，则缺陷处的红色痕迹就不醒目，不仅容易漏检，而且也可能造成误判。这种无显像处理的荧光渗透检测方法主要适用于两种情况：一种是用于某些自乳化荧光渗透检测，特别是当该类渗透液中混入水后，不用显像处理可以避免已渗入缺陷中的荧光渗透液流失；另一种是用于所谓闪烁法荧光渗透检测，这种闪烁法荧光渗透检测适用于某些工件的疲劳裂纹和热疲劳裂纹。由于这些裂纹往往接合紧密或缝隙中充填有氧化物、腐蚀物或两者兼而有之，使荧光渗透液难以渗入。而当对被检工件施加载荷（弯曲或扭转）时，可使缺陷的缝隙增大，有利于渗透液的渗入，然后去除载荷进行清洗。由于载荷的应力作用，在紫外线照射下进行观察时，荧光痕迹将有一种特有的“闪烁”之感，这将有利于检测工作者在观察时发现缺陷。

编写：杨晓华（福州大学）

第6章 涡流方法

1 原理

金属在变动着的磁场中或相对于磁场运动时，金属体内会感生出旋涡状流动的电流，称为涡流。涡流检测是以电磁感应为基础，它的基本原理为：当载有交变电流的检测线圈靠近导电材料时，由于线圈磁场的作用，材料中会感生出涡流。涡流的大小、相位及流动形式受到材料导电性能的影响，而涡流产生的反作用磁场又使检测线圈的阻抗发生变化，因此，通过测定检测线圈阻抗的变化，可以得到被检材料有无缺陷的结论。

涡流检测只适用于能够产生涡流的导电材料，同时，由于涡流是电磁感应产生的，所以在检测时不必要求线圈与被检材料紧密接触，也不必在线圈和工件之间充填耦合剂，从而容易实现自动化检测。因此，对管、棒、丝材的表面缺陷，涡流检测法有很高的速度和效率。

涡流及其反作用磁场对金属材料工件的物理和工艺性能的多种参数有反应，因此是一种多用途的检测方法。然而，正是由于对多种试验参数有敏感反应，也就会给试验结果带来干扰信息，影响检测的正确进行。

对工件中涡流产生影响的因素主要有：电导率、磁导率、缺陷、工件的形状与尺寸以及线圈与工件之间的距离等。因此，涡流检测可以对材料和工件进行电导率测定、探伤、厚度测量以及尺寸和形状检查等。表8.6-1列举了涡流检测的几种用途。

应用涡流法还可以对高温状态下的导电材料进行涡流检测，如热丝、热线、热管、热板等。尤其重要的是加热到居里点温度以上的钢材，检测时不再受磁导率的影响，可以像非磁性金属那样用涡流法进行探伤、材质检验以及棒材直径、管材壁厚、板材厚度等测量。

表8.6-1 涡流检测用途举例

检测种类	影响涡流的因素	用途
探伤	缺陷（形状、尺寸、位置）	导电材料（管、棒、丝材等及零件）的缺陷检查
材质检验	电导率	非磁性材料的电导率测定及有关的材质试验
测厚	导体-线圈间距离	金属上膜层厚度的测量
	薄板的厚度	金属薄板厚度的测量
尺寸检测	尺寸，形状	尺寸、形状的控制
位移、振幅等测量	工件-线圈间距离	导电工件的径向振幅、轴向位移及运动轨迹的测量

在工业生产中，涡流检测可以广泛用于各种金属材料工件和少数非金属材料工件。与其他无损检测方法相比，涡流检测的主要优、缺点如下。

（1）优点

1）对导电材料的表面或近表面缺陷检测有良好的灵敏度；

2）适用范围广，能对导电材料的缺陷和其他因素的影响提供检测的可能性；

3）在一定条件下可提供裂纹深度的信息；

4）不需要耦合剂；

5）对管、棒、线材等便于实现高速、高效率的自动化检测；

6）适用于高温及薄壁管、细线、内孔表面等其他检测方法比较难以进行的特殊场合下的检测。

（2）缺点

1）只限于导电材料；

2）只限于材料表面和近表面缺陷的检测；

3）干扰因素多，需要特殊的信号处理；

4）对形状复杂的工件进行全面检测时效率很低；

5）检测时难于判断缺陷的种类和形状。

涡流既然是因为线圈中交变电流（又称一次电流）激励的交变磁场在金属中感应产生的，那么涡流也是交变的，同样会在周围空间形成交变磁场并在线圈中感应电动势。这样，线圈造成的磁场不是由一次电流所产生，而是一次电流和涡流共同感生的合成磁场。

假定一次电流的振幅不变，线圈和金属工件之间的距离也保持固定，那么，涡流和涡流磁场的强度和分布就由金属工件的材质所决定。也就是说，合成磁场中包含了金属工件的电导率、磁导率、裂纹缺陷等信息。因此，只要从线圈中检测出有关信息，例如从电导率的差别就能得到纯金属的杂质含量、时效铝合金的热处理状态等信息，这是利用涡流方法检测金属或合金材质的基本原理。

由于涡流也有趋肤效应，因此，涡流密度在金属表面最大，离表面愈远衰减愈大。不同导电材料（电导率和磁导率不同）以及通过的交变电流的频率不同，电流密度在工件横截面上的分布也有所不同，它是按指数规律从工件表面向工件内部衰减的。把电流密度下降到表面电流密度的37%处的深度，称为透入深度（δ），它与激励电流的频率、金属材料的电导率和磁导率有直接关系，可用式（8.6-1）表示

$$\delta = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma} \qquad (8.6\text{-}1)$$

式中，f为交流电流的频率，Hz；μ为材料的磁导率，H/m；σ为材料的电导率，S/m。

从上式可知，频率、电导率和磁导率愈大，透入深度也就愈小。

几种典型材料的透入深度如图8.6-1所示，它显示了导电材料的透入深度与检测频率的关系。除了透入深度的定义外，它也是交流电流的相位差为180°的深度。

工件表面的涡流密度最大，它的检测灵敏度最高，离工件表面愈深，涡流密度愈小，检出灵敏度愈低。

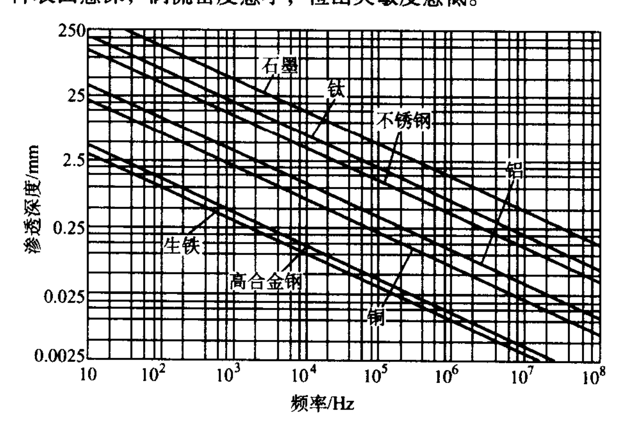


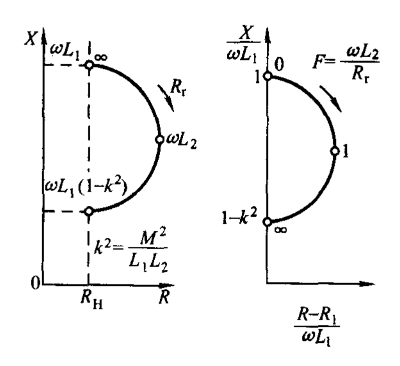
图8.6-1 透入深度与涡流试验频率之间的关系
（图中为不同电导率的几种金属）



涡流检测中，要用许多阻抗平面图来描述缺陷、电导率、磁导率和尺寸变化与线圈阻抗的关系。首先需要了解两个线圈相距很近而又有互感的情况，当线圈2不接负载时，线圈1的等效阻抗为线圈1原有的阻抗 Z_1 不变（$Z_1 = R_1 + j\omega L_1$）。而当线圈2的负载短路时，线圈1的等效阻抗为 $R_1 + j\omega L_1$（$1-k^2$），即比线圈1的原有阻抗减小了 $j\omega L_1 k^2$ 大小（其中 k 为耦合系数）。如将线圈1的阻抗作一复数阻抗平面，即以电阻 R 为横轴，以感抗 X 为纵轴并以负载 R_r 为参变数作出的轨道曲线，如图8.6-2a所示。它是一个近似的半圆（在右边），这个半圆的直径为 $k^2\omega L_1$，线圈1的感抗 X 从 ωL_1 单调减少到（$1-k^2$）ωL_1，而电阻 R 由 R_1 增加到 $R_1 + k^2\omega L_1/2$ 最大值后，再减小回到 R_1。

用这样的阻抗平面来了解线圈阻抗变化要比用公式直观得多，容易理解。但是由于不同的线圈阻抗和不同的电流频率有不同的半圆直径和位置，而且有时线圈阻抗的轨道曲线不是半圆，因此，要进行相互比较有困难。为此，用线圈1的视在感抗 ωL_1 来除纵轴和横轴的 X 和 R，可以获得归一化阻抗曲线，如图8.6-2b所示。这样，半圆直径在纵轴上的位置，上端为（0，1），下端为（0，$1-k^2$），其直径为 k^2，半圆上的参变数 R_r，用归一化频率 F 来表示，

$$F = \frac{\omega L_2}{R_r} \tag{8.6-2}$$



(a)线圈阻抗平面　(b)归一化阻抗曲线

图8.6-2　阻抗平面图

在半圆上端 F 等于零，中间 F 等于1，下端 F 为无穷大。

归一化处理后的电阻和电抗都是无因次量，并且都一定小于1。根据这个方法得到的阻抗平面图的格式是统一的，因而具有通用性。

在涡流检测时，若通以交变电流的线圈中没有试样，则可以得到空载阻抗 $Z_0 = R_0 + j\omega L_0$；若在线圈中放入试样，则线圈的阻抗将变为 $Z_1 = R_1 + j\omega L_1$。随着材料和工件性质的不同，对检测线圈的影响也不一样，因而，工件性质的变化可以用检测线圈阻抗特性的变化来描述。

由于引起检测线圈阻抗发生变化的直接原因是线圈中磁场的变化，在进行涡流检测时，需要分析和计算工件被放入检测线圈后磁场的变化，然后得出检测线圈阻抗的变化（或线圈上感应电压的变化），才能对工件的各种影响因素进行分析。这样做比较复杂，德国福斯特（Förster）提出了有效磁导率的概念，使涡流检测中的阻抗分析问题大大简化。

福斯特在分析线圈阻抗的变动时，提出了一个设想的模型：即当在通有交变电流的无限长圆筒形线圈中放入导电圆柱体时，圆柱体的整个截面上有一个恒定不变的磁场，而磁导率却在截面上沿半径方向变化，并使这种情况下所产生的磁通量等于真实情况下圆柱体内的磁通量。他把事实上变化着的磁场强度和恒定不变的磁导率，用一个恒定的磁场强度和变化着的磁导率所取代，这个变化着的磁导率称为有效磁导率。用符号 μ_{eff} 表示，它的大小为

$$\mu_{eff} = \frac{2}{\sqrt{-jkr}} \times \frac{J_1(\sqrt{-jkr})}{J_0(\sqrt{-jkr})} \tag{8.6-3}$$

式中，$k=\sqrt{\omega\mu\sigma}$；r 为圆柱体的半径；J_0（$\sqrt{-jkr}$）为零阶贝塞尔函数；J_1（$\sqrt{-jkr}$）为一阶贝塞尔函数。

在引入了有效磁导率的概念并对它进行分析以后，福斯特把使贝塞尔函数变量（$\sqrt{-jkr}$）的模为1的频率称为特征频率（或界限频率），用符号 f_g 表示。

$$f_g = \frac{1}{2\pi\mu\sigma r^2} \tag{8.6-4}$$

对于非磁性材料来说，$\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$ H/m，因此有

$$f_g = \frac{5\,066}{\sigma d^2} \tag{8.6-5}$$

式中，σ 为电导率；d 为工件直径，cm。

因为有效磁导率 μ_{eff} 的数值随变量（kr）的不同而变化，因此，只要知道一个工件的特征频率 f_g 并计算出检测频率 f 与特征频率的 f_g 比值，就可以计算出有效磁导率的数值。这是因为对于一般的检测频率 f 而言，贝塞尔函数的变量（kr）可以表示为

$$kr = \sqrt{f/f_g} \tag{8.6-6}$$

可见有效磁导率的数值完全取决于频率比的大小，而有效磁导率又决定了工件内涡流和磁场强度的分布。因此，工件中涡流和磁场强度的分布仅仅是频率比的函数。从这种方法可以得到的结论是：对于两个不同的工件，只要各自对应的频率比相同，则有效磁导率、涡流密度和磁场强度的几何分布也相同，这就是涡流检测的相似律。即

$$f_1\mu_1\sigma_1 d_1^2 = f_2\mu_2\sigma_2 d_2^2 \tag{8.6-7}$$

对于在涡流检测中那些不能用数学计算提供理论分析结果，也不能精确地直接用实物加以实测的问题，可以根据涡流检测相似律通过模型试验来推断检测结果。

根据相似律，只要频率比相同，几何相似的不连续性缺陷（例如以圆柱体直径的百分率表示的一定深度和宽度的裂纹）将引起相同的涡流效应和相同的有效磁导率变化。可以通过带有人工缺陷的模拟试验测量出有效磁导率的变化值对应于裂纹的深度、宽度以及位置的依从关系，可以用截面放大了的，带有人工缺陷的模型试验来获得裂纹引起线圈参数变化的试验数据，作为实际进行涡流检测时评定缺陷影响的参考依据。

在涡流检测中，工件待测性能的信息是通过检测线圈的阻抗变化或电压效应来提供的。根据法拉第电磁感应定律，通过数学运算，可以推导出次级线圈的感应电压。在实际检测中进行涡流探伤时，直径为 d 的圆柱体工件不可能完全充满内径为 D_a 的次级线圈。这是因为线圈和工件之间应留有空隙，以保证工件的快速通过。因此，计算时，次级线圈的电压应考虑由两部分组成：一部分是环形空间中磁场感应的电压；另一部分是工件中磁场感应的电压。其充填系数为

$$\eta = \left(\frac{d}{D_a}\right)^2 \tag{8.6-8}$$

通过计算可知，当工件没有充满线圈时，次级线圈的感应电压为

$$E = E_0(1 - \eta + \eta\mu_{eff}) \tag{8.6-9}$$

因此归一化电压为：

$$\frac{E}{E_0} = 1 - \eta + \eta\mu_{eff} \tag{8.6-10}$$

由于有效磁导率是复数，得到的感应电压也有虚部和实



部两个分量。因此、归一化电压也有虚、实两部分，它们分别由实部有效磁导率和虚部有效磁导率所决定，即：

$$\frac{E_{虚}}{E_0}=\frac{\omega L}{\omega L_0}=1-\eta+\eta\mu_{eff实} \tag{8.6-11}$$

$$\frac{E_{实}}{E_0}=\frac{R-R_0}{\omega L_0}=\eta\mu_{eff虚} \tag{8.6-12}$$

由于有效磁导率是频率比的函数，因此，只要充填系数和频率比确定，根据上式就可以求出归一化复数电压（或复数阻抗）的虚部和实部，如图 8.6-3 所示。从图中可以看出，当 η 等于 1 时，其曲线和有效磁导率的曲线完全一致；而当 η 不同时，各条曲线的形状仍基本相同。

以上讨论都局限于非磁性导电圆柱体工件，如果工件是磁性材料，其频率比应用相对磁导率进行修正。

因此，当检测线圈接近铁磁性材料时，线圈阻抗的感抗部分将大大增加；而在非铁磁性材料中线圈阻抗的感抗部分将减小。

因为涡流是由一个可变的磁场感生出来的，所以被检测材料的磁导率将强烈地影响着涡流的响应。因此，用涡流法检测磁性材料工件时，应与检测非磁性材料工件有所不同。特别是某些因素（例如成分、硬度、剩余应力和缺陷等）既会影响电导率，又会影响磁导率，情况就变得比较复杂。在低频情况下问题更加突出，这是因为低频时，磁导率的改变对涡流响应的影响通常要比电导率变化的影响大得多。

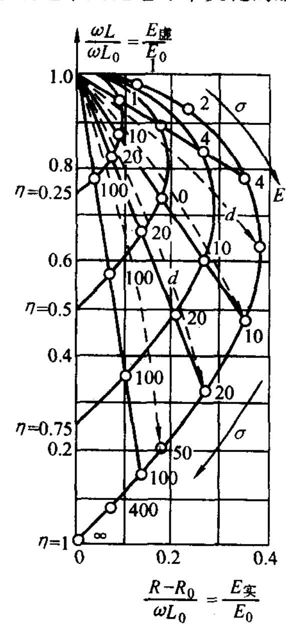


图 8.6-3 各种充填率的复数阻抗平面图
（非磁性材料）

为了消除铁磁性材料磁导率对涡流检测的影响，可以对工件被检测部位上施加强磁化场，使材料被磁化到饱和区，此时的相对磁导率约等于 1。一般可采用直流磁化场，但所需直流电源的成本比较高。为了降低配套设备的制造费用，只要将材料磁化到使其增量磁导率处于常数的区间即可，此时铁磁性材料检查区磁导率的变化实际上已不再产生影响，就可当作非磁性材料进行检测。

影响线圈阻抗的因素中，磁导率既影响频率比，又使特性函数（$\eta\mu_{eff}$）值增大了 μ_r 倍，它的影响是双重的，必须引起注意。

影响线圈阻抗的因素中，电导率影响特征频率，在阻抗图中影响阻抗值在频率比曲线上的位置。因此，当参变量中其他条件不变时，可以利用涡流检测中不同导电材料间电导率的差异会引起检测线圈阻抗发生变化的原理，对材料进行分选。同时，材料的某些特性（特别是温度、成分、热处理及所得的显微组织、晶粒大小硬度、强度和残余应力等）也与电导率有着对应关系，因此，也可以通过工件电导率变化的测定来推断材料的某些工艺性能以及来监控成分和各种冶金特性。例如由于硬度对电导率有显著影响，可利用电导率（涡流）的测量来监控时效硬化铝合金的热处理情况，如图 8.6-4 所示。

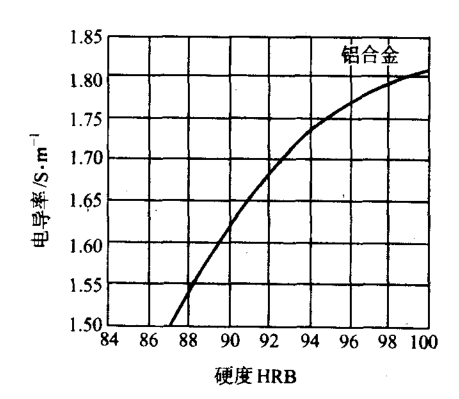


图 8.6-4 时效硬化铝合金的硬度与电导率之间的关系

影响线圈阻抗的因素中，工件几何尺寸的变化不但影响频率比，而且影响充填系数，其影响也是双重的。

影响线圈阻抗的因素中，探头或线圈与板材之间的距离为某值时，线圈阻抗有一相应的值。当间距有变化时，线圈阻抗随之变化，它相当于穿过式线圈中充填系数的变化，在涡流检测中称为“提离效应”。在检测电导率和裂纹时，需减少提离效应的干扰以提高检测的准确度和可靠性，而在检测表面涂层厚度时则可利用提离效应。

上述四个因素都可通过涡流检测原理来进行解释，它们的影响程度也能计算出来。

2 分类

在涡流检测诊断中，检测线圈的合理选用、频率的正确选择、获取的复杂信号的分析处理以及对比试样的制作都直接关系到检测方法的效能。下面对这四个方面加以讨论。

2.1 检测线圈的分类与使用方法

在金属材料的涡流检测中，为了满足不同工件形状和大小的检测要求，设计了多种形式的检测探头，即检测线圈。

(1) 检测线圈的分类

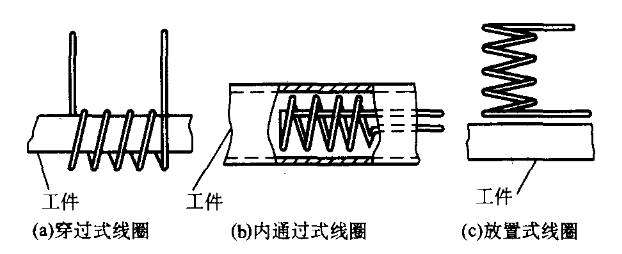
按检测时线圈和试样的相互位置关系，检测线圈可分为三大类。

1) 穿过式线圈　这种线圈是将工件插入并通过线圈内部进行检测（见图 8.6-5a）。可用于检测管材、棒材、线材等可以从线圈内部通过的导电试件。穿过式线圈，易于实现涡流探伤的批量、高速、自动检测。因此，它广泛地应用于管材、棒材、线材试件的表面质量检测。

2) 内通过式线圈　这种线圈是将线圈本身插入工件内部进行检测，称为内通过式线圈（见图 8.6-5b），也可叫做内壁穿过式线圈，它适用于凝汽器的在役检验。

3) 放置式线圈　又称点式线圈和探头，如图 8.6-5c 所示。在探伤时，把线圈放置与被检查工件表面进行检验。由于线圈体积小、线圈内部一般带有磁性，因而具有磁场聚焦的性质，灵敏度高。它适用于各种板材、带材、棒材的表面检测，还能对形状复杂的工件的某一区域进行局部检测。

(2) 检测线圈的使用方式



(a)穿过式线圈　(b)内通过式线圈　(c)放置式线圈

图 8.6-5 检测时线圈和试样的相互位置关系

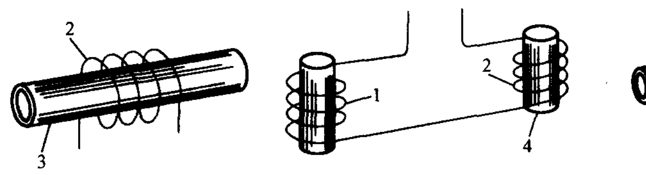
进行涡流无损检测诊断时，必须在被检测工件上及其周围建立一个交变磁场，因此需要有一个激励线圈。同时，为了测量检测中对工件性能影响的涡流磁场，还需要一个测量线圈。它们可以是两个线圈，也可以用一个线圈同时承担激励和检测两项任务。一般在不需要区分线圈功能的时候，可把激励线圈和测量线圈统称检测线圈。

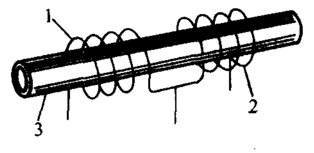
只有一个测量线圈工作的方式称为绝对式，使用两个线圈进行反接的方式称为差动式。差动式按工件的位置放置形式不同又可分为标准比较式和自比较式两种。

图 8.6-6a 为直接测量线圈阻抗的变化。在检测时可以先把标准试件放人线圈，调整仪器，使信号输出为零，再将被测工件放人线圈，这时，若无输出，表示试件和标准试件间的有关参数相同；若有输出，则依据检测目的的不同，分别判断引起线圈阻抗变化的原因是裂纹还是其他因素。这种工作方式可以用于材质的分析和测厚，还可以进行探伤，是许多涡流仪广泛采用的一种工作方式。

图 8.6-6b 为标准的比较式。典型差动式涡流检测，采用两个检测线圈反向连接成为差动形式。一个线圈中放置一个与被测试件具有相同材质、形状、尺寸的质量好的（标准的）试件，而另一个线圈中放置被检测工件。由于这两个线圈接成差动形式，当被检测工件质量不同于标准试件（如存在裂纹）时，检测线圈就有信号输出，来实现检测目的。

图 8.6-6c 为自比较式，是标准比较式的特例。因采用同一被检试件的不同部分作为比较标准，故称为自比较式。如图所示，两个相邻安置的线圈，同时对同一试样的相邻部位进行检测时，该检测部位的物理性能及几何参数变化通常是比较小的，对线圈阻抗影响也就比较微弱。如果将两线圈差动连接，这种微小变化的影响便几乎被消掉，而裂纹的存在会使经过裂纹处线圈发生感应，输出急剧变化的信号。



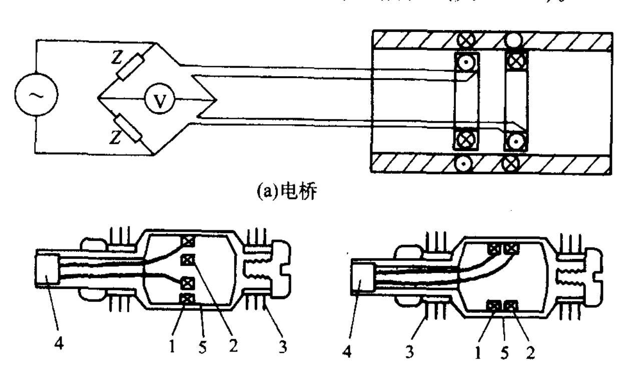


(a)绝对式　(b)标准的比较式　(c)自比较式

图 8.6-6 检测线圈的连接方式

1—参考线圈；2—检测线圈；3—管材；4—棒材

涡流检测线圈也可以接成各种电桥形式。现代通用的涡流检测已使用频率可变的激励电源和一交流电源相连，测量因缺陷产生的微小阻抗变化电桥式仪器一般采用带有两个线圈的探头。两个线圈设置在电桥相邻桥臂上，如图 8.6-7a 所示。如果探头仅有一个检测线圈和一个参考线圈，那它就是绝对式探头（图 8.6-7b）。如果探头的两个线圈同时对所有探伤的材料进行检测，则属于差动式探头（图 8.6-7c）。



(a)电桥　(b)绝对式探头　(c)差动式探头

图 8.6-7 用于管子检测的探头线圈在交流桥路中的位置

1—线圈；2—线圈；3—软定心导板；4—接插件；5—外壳

绝对式探头对影响涡流检测的各种变化（如电阻率、磁导率以及对检测材料的几何形状和缺陷等）均能作出反映，而差动式探头给出的是材料相邻部分比较信号。当相邻线圈下面的涡流发生变化时，差动式探头仅能产生一个不平衡的缺陷信号。因此，表面检测一般都采用绝对式探头，而对管材和棒材的检测，绝对式探头和差动式探头都可采用。表 8.6-2 是绝对式探头和差动式探头的优缺点。

表 8.6-2 绝对式探头和差动式探头的比较

名称	优　点	缺　点
绝对式探头	1）对材料性能或形状的突变或缓慢变化均能作出反应 2）混合信号较易区分出来 3）能显示缺陷的整个长度	1）温度不稳定时易发生漂移 2）对探头的颤动比差动式敏感
差动式探头	1）不会因温度不稳定而引起漂移 2）对探头颤动的敏感度比绝对式低	1）对平缓变化不敏感，即长而平缓的缺陷可能漏检 2）只能探出长缺陷的终点和始点 3）可能产生难以解释的信号

2.2 涡流检测的频率选择

涡流检测所用的频率范围从 200 Hz 到 6 MHz 或更大。大多数非磁性材料的检查采用的频率是数千赫兹，检测磁性材料则采用较低频率。在任何具体的涡流检测中，实际所用的频率由被检工件的厚度、所希望的透入深度、要求达到的灵敏度或分辨率以及不同的检测目的等所决定。

对透入深度来说，频率愈低透入深度愈大。但是降低频率的同时检测灵敏度也随之下降，检测速度也可能降低。因此，在正常情况下，检测频率要选择尽可能地高，只要在此频率下仍能有必需的透入深度即可。若只是需要检测工件表面裂纹，则可采用高到几兆赫兹的频率。若需检测相当深度处的缺陷，则必须牺牲灵敏度采用非常低的频率，此时不可能检测出细小的缺陷。

对非铁磁性圆棒的检测来说，工作频率的选择可采用图



表法估算，如图 8.6-8 所示。图上三个主要变量为电导率、工件直径和工作频率。第四个变量即在此单一阻抗曲线上的工作点，也在这图上作了考虑。通常对于圆柱形棒料，所要求的工作点对应于 $k_r = r\sqrt{\omega\mu\sigma}$ 一个值，这个值近似为4，但可在 2~7 范围内变动。图 8.6-8 的使用方法如下。

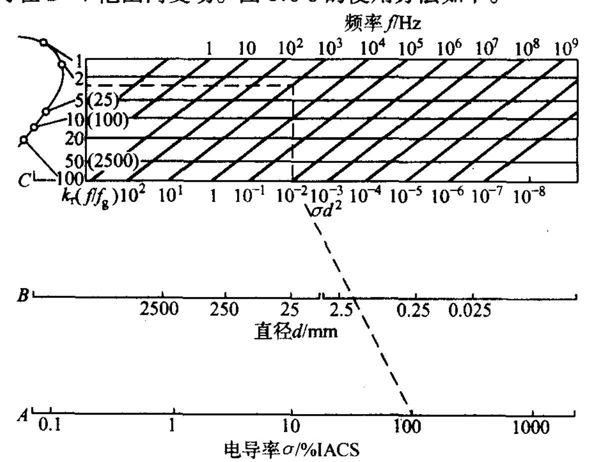


图 8.6-8 用于非铁磁性圆柱形棒料的检测频率选择图表

1）在 A 线上取棒料电导率 σ（IACS 为国际退火铜标准）。

2）在 B 线上取棒料直径 d。

3）将这两点间的连线延长使之与 C 线相交。

4）C 线上的交点垂直向上画直线，与所需的 k_r 值所对应的水平线相交，得到一点。

5）根据交点在频率图（斜线）中的位置，即可读出所需的工作频率。

当检测速度在每秒几米以上时，必须考虑速度对检测频率的影响，这是因为当检测速度高时，缺陷通过检测线圈的时间较短，缺陷信号的波数相应减少了。当信号波数在几个以下时，检出的几率就要降低，这时必须提高检测频率，以免漏检。

2.3 涡流检测信号分析

通常采用的信号处理方法有相位分析法、频率分析法和振幅分析法等。其中相位分析法用得最广泛，而频率分析法和振幅分析法主要是用于各种自动探伤设备。下面对相位分析法加以说明。

由检测线圈复阻抗平面图可以知道，裂纹效应的方向和其他因素效应的方向是不同的（即相位不同）。利用这种相位上的差异，采用选择相位来抑制干扰因素影响的方法称为相位分析法。常用的有同步检波法和不平衡电桥法两种。

1）同步检波法　如图 8.6-9a 所示，以 OA 表示待检测的缺陷信号，OB 表示干扰信号，如果不对干扰加以抑制，那么输出的将是两个信号叠加的结果。若我们加进一个控制信号，让它们一同输入到同步检波器中，使信号的输出分别是 $OA\cos\theta_1$ 和 $OB\cos\theta_2$（θ_1 和 θ_2 分别是信号 OA、OB 与信号 OT 的夹角）。只要适当调节控制信号 OT 的相位，使 $\theta_2 = 90°$，那么，干扰信号的输出为零，而总的信号输出 $OC = OA\cos\theta_1$ 仅与缺陷信号有关，消除了干扰的影响。

2）不平衡电桥法　当探伤仪采用了电桥电路，也可以利用电场的不平衡状态来抑制干扰，这种方法叫不平衡电桥法。同步检波法适用于抑制直线状干扰电压的杂波（如棒材直径变化的干扰）；而不平衡电桥法适用于抑制呈圆弧状电压轨迹变化的杂波（如提离效应干扰），如图 8.6-9b 所示，以圆弧 AB 代表干扰杂波的轨迹，AC 表示缺陷信号变化的轨迹，若取杂波圆弧 AB 的中心 O 点作电桥的不平衡偏移

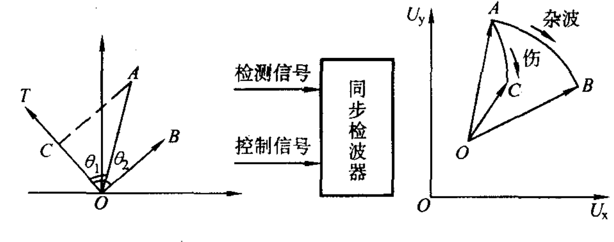


图 8.6-9 相位分析法

点，那么以它们的电压差为输出信号时，很显然，输出信号只随缺陷的轨迹 AC 发生变化，从而抑制了干扰杂波 AB 的影响。

2.4 涡流检测的对比试样

对比试样主要用于检测和鉴定涡流检测仪的性能，例如灵敏度、分辨率、端部不可检测长度等。可利用对比试样选择检测条件、调整检测仪器以及在检测中定期检查仪器的工作正常与否。还可以利用对比试样的人工缺陷作为调整仪器的标准当量，以此来判断被检工件是否合格。

应特别强调指出的是，当有一个自然缺陷在仪器上的反应和验收标准伤反应一样时，不能认为该自然缺陷的几何尺寸和验收对比试样的人工缺陷的几何尺寸相同，也就是说验收标准只是作为一个调整仪器的标准当量，而绝不是一个实用的缺陷尺寸的度量标准。而且对比试块上的人工缺陷的大小并不表示探伤仪可能检出的最小缺陷，探伤仪器检测到的最小缺陷的能力取决于它的综合灵敏度。

采用对比试样调整仪器时，首先将探头放在对比试样的无缺陷处，用补偿和调零旋钮调好仪器零点，然后将探头放在不同深度的人工缺陷处调节灵敏度旋钮。例如槽深 2 mm 时指示为 2±0.2 格，4 mm 时指示为 4±0.5 格等。在试样上调节结束后，将探头移至工件并调好零点，则可开始测量。涡流探伤时，材质会影响零点飘移，所以应经常修正零位。

涡流检测用的对比试样，一般都采用与被检工件同样牌号和状态的材料，用同样的加工方法制作。在用于检测的对比试样上还加工有一定规格的人工缺陷，有时也可以直接从工件中选取具有典型缺陷的工件作对比试样。由于对比试样随着检测目的及被检工件的材质、形状、大小等有所不同，因此，种类繁多。涡流检测线圈的选择与人工缺陷形状也有一定关系，检测线圈的结构应选得使试件中产生的涡流垂直于人工缺陷。人工缺陷的种类和形状如图 8.6-10 所示。具体尺寸按各种标准中的规定。人工缺陷选择的原则有下列几点：

1）它们必须符合技术要求。

2）应容易制造。

3）应可以复制。

4）均能按精确标明的尺寸制造。

5）工件在涡流检测仪上产生的信号和自然缺陷产生的信号应十分相似。

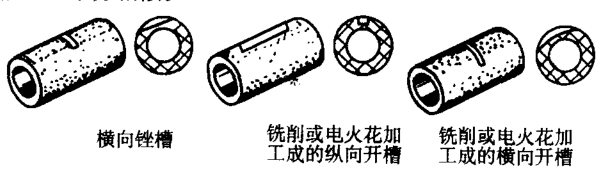




图 8.6-10 在涡流检测中用作参考标准的人工缺陷的种类和形状



人工缺陷的加工方法有很多种，常用的有机械加工、腐蚀加工和电火花加工等。机械加工应由精密机床加工，制作比较方便，但它对微小的伤形难以保证精度，成品率低。化学腐蚀是利用腐蚀时间的长短来控制缺陷深浅的，但较低的粗糙度却难以达到。电火花加工适应各种形状缺陷，也不受材料限制。

具体的加工方法可以根据实际条件和检测要求的高低决定。加工人工缺陷不允许试件产生变形、材质变化，留有残余应力，也不允许加热、研磨。缺陷加工完毕之后，不允许有金属粉末等杂物嵌入缺陷内，且要防止末端效应的干扰。

3 工艺要点

不同型号的涡流检测仪的操作步骤虽然各不相同，但是大致可归纳如下。

1）仪器预热一般的晶体管仪器预热半小时左右。

2）选择仪器的平衡形式自动还是手动，或者不需平衡。如用手动平衡，则应调节补偿器，使探头零电势得到平衡。一般仪器可用示波器来监视零电势平衡的情况。调平衡时，灵敏度旋钮先放在较低档级，平衡调整中逐渐增高灵敏度。

3）选择灵敏度有经验可一次选定，没有经验可通过标准伤的探测反复多次确定。

4）相位调节使标准伤的信噪比最大。

5）根据所选定的探伤速度选择滤波器形式（高通、带通和低通）及滤波器的频率。

6）调节报警电瓶，使标准伤正好报警。在静态调好后，还需在检测前进行复核。

7）调节好记录器的灵敏度，使标准伤的指示在记录纸刻度的50%左右。

8）调节标记装置的延迟时间，使标记最好打在标准伤上。

9）决定自动分选的档级（分两类还是分三类）在分三类的情况下，应在控制台上预选好试件的定尺长度。

10）对标准伤进行反复多次探测，即预测，看是否满足检测的要求。

11）经过1～2 h的产品检测，对标准伤进行一次复探，合格后可继续进行产品检测，如发现标准伤反应的幅值变大或变小，则应重新对设备进行调整，而且对先前探过的试件应进行复查。

编写：杨晓华（福州大学）

第7章　其他方法

1　磁感应法

磁感应法是从某些使用电流的无损检测方法中，尤其是磁粉法和涡流法中分离出来的检测方法。也称电磁分选、电磁方法。它以感应电流作为磁场源，只能用于铁磁材料。该方法采用低频电流，通常不超过400 Hz，比较常用的是60～100 Hz，发展的趋势是采用更低的频率，如10～60 Hz。在电磁方法的应用中，金属的磁导率 μ 是最主要的变量，其他影响因素还有金属的化学成分、冶金组织和热处理等。

电磁方法是分选或区分铁磁材料的一个主要手段，它以化学的、物理的和机械的变量为基础，包括化学成分、冶金组织、硬度和残余应力等。是一种快速、方便和经济的手段，可以部分代替常规化学分析、硬度和拉伸试验等。

在磁滞回线中所描述的变量——磁饱和强度、剩余磁通量、矫顽力和磁导率在相当程度上受到铁磁材料基本特性（包括化学成分、冶金组织和热处理）的影响。例如磁饱和强度与化学成分和晶体结构有紧密的关系，也就是说它与金属的含碳量、硬度和硬化层深度直接有关。因此，可以用显示材料磁滞回线的方法测定材料的性能，同一种材料热处理规范不同时可以得到不同的磁滞回线。

但就材料分选而言，磁滞回线并不是磁性材料评价的最好表示方法。磁性材料特征值的一种改进表示法，可以把磁化强度的变化、磁导率的变化或磁滞回线曲率的变化形象地表示出来，称之为Magnatest Q检测仪。它可用于按化学成分、冶金组织、硬度、抗拉强度、渗入深度或表面脱碳层深度，或者这些变量的组合来进行分选或评价。

用Magnatest Q检测仪分选两种不同化学成分的钢材 A 和 B 的过程如图8.7-1所示。在此例子中，主要目的是使两种不同钢材在屏幕上所显示的图形在幅值和形状上有最大可能的区别，用作分选的基础。图中标有阴影的符号代表操作过程中应予调节的控制器。

图8.7-1a所示为把钢试件 A 放入检测线圈后，调节移相器和灵敏度直至图形显示在屏幕中间并达一定高度。图8.7-1b所示为当在差动线圈中插入另一个钢试件 A_1（与 A 同一种类）时，两者磁性能差如实线所示；而当把 A_1 换成 B_1（与 A 不同种类），两者的磁性能差如虚线所示。图8.7-1c所示为重新用 A_1 取代 B_1 并调节补偿器，使 A_1 的曲线呈水平直线。图8.7-1d所示为调节移相器使 B_1 曲线的最高点处于屏幕中心。图8.7-1e所示为调节补偿器使 A_1 曲线相对于 B_1 曲线而言呈向下的对称显示。最后，调节放大器使屏幕面积被充分利用，如图8.7-1f所示。

当对大批量的两种不同化学成分的钢件进行分选时，同一钢种的工件中所存在的次要变量会使结果表现为一“散布带”，即在基本曲线的两侧会有一些微小的变化，如图8.7-2所示。

Magnatest Q检测仪的能力不只限于一次能分选两种不同钢材，如图8.7-3所示，它一次能同时分选四种不同钢材。化学成分上的相对微小不同也可以区别，例如对两种弹簧钢轧坯的检测表明，虽然两者在化学成分上含碳量相差仅为0.07%，但也能做到明晰区分。

电磁检测仪器对会影响到磁性能的一切变量都具有很高的灵敏度，这对于检测基本上相似而只有相对微小差别的材料是一个突出的优点。但是，在选择试件作为分选或分析的

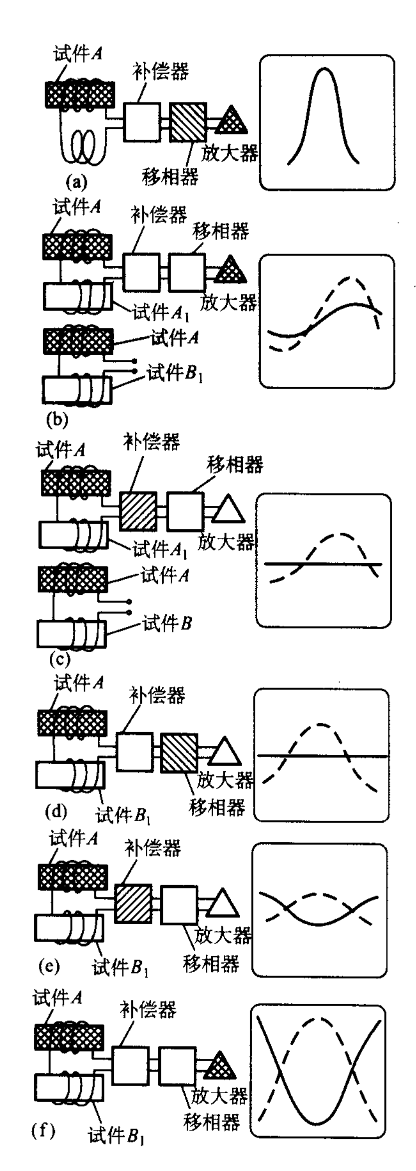


图8.7-1　用Magnatest Q对两种不同成分的钢进行分选时的工作程序和荧光屏显示

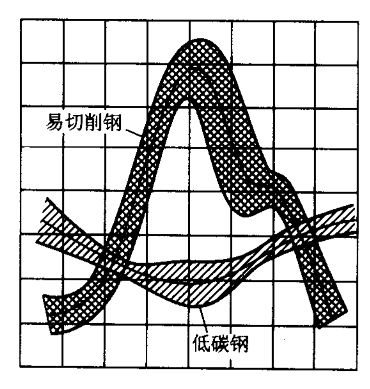


图8.7-2　不同成分的两种钢（1015钢和易切削钢）**各取1 000件试件，用桥式比较仪在相同的仪器调整情况下试验所得的各自的散布带**



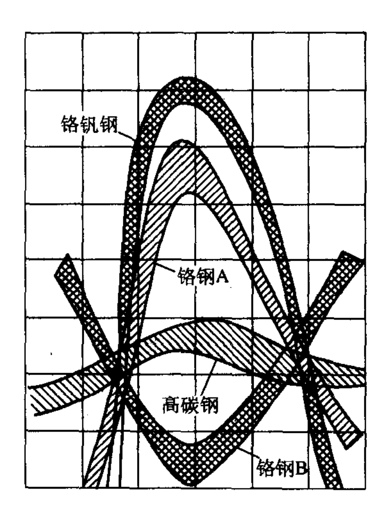


图 8.7-3 在相同的仪器调整情况下获得的四种不同成分钢的荧光屏图形及散布带图形

标准件以及在检测前和检测中，对标准件的操作或定位都应有相当严格的要求。在选择和使用标准件时必须考虑的条件是：

1）标准件的尺寸、形状、热处理状态、表面粗糙度及其加工方法、加工工序引起的残余应力大小等都应与被检工件相同；

2）对每一分选等级需准备2～3个标准件，以防遗失；

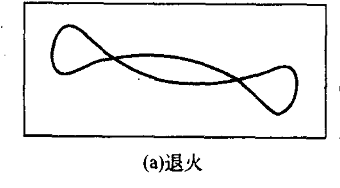
3）由于标准件处在感应电流的作用下，它会被加热到某一温度，并稳定在此温度，这种温度的升高将影响读出，并需重新调整检测仪器；

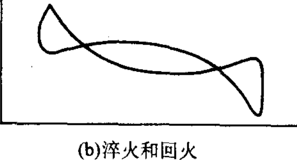
4）必须防止使用经过磁化而随后未完全退磁的标准件或工件，剩磁会导致读数错误；

5）标准件的冶金特性应通过充分的金相检验、硬度检验和其他所需的各种方法检测。

所有电磁分选和分析是否成功，一开始就取决于读出的解释，读出的性质依所用读出设备的形式而异。在示波器荧光屏上所得到的扫描图和从精密电压表上所得出的读数属于最普通的读出手段。在所有情况下，初始的读出是从已知的标准件得到的，再把这些读出值与被检工件的读出值相比较。实际使用中，一开始就必须知道参考标准间有着多大的差值。

为使各式各样复杂的示波器图形与冶金性质和组织的差别联系起来，前人已经做了很多工作。例如，随着硬度的增高，在示波器图形上出现了一种引人注目的效应，即增加了图形的棱角，如图 8.7-4 所示。这是一种化学成分相同的钢，但它们的热处理状态不同。图 8.7-4a 是退火低硬度状态；图 8.7-4b 是淬火和回火到中等硬度；图 8.7-4c 是淬火和回火到高硬度。图形棱角的增加可以认为是由于内部残余应力增加的缘故。


(a)退火


(b)淬火和回火

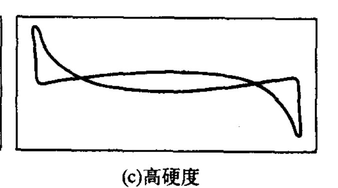

(c)高硬度

图 8.7-4 成分相同的钢在三种硬度情况下的示波器图形

通过分析读出数据来区分不同硬度、化学成分、组织和其他冶金特性的问题与检测缺陷的问题有明显的不同。对于缺陷的检测，常常采用不同的鉴别技术把所谓的质量效应或整体效应降到最低，而在做冶金特性的区分时，质量效应或整体效应在所有检测中是根本的。

对化学成分的分选来说，含碳量对钢的磁性的影响特别有助于以含碳量为基础来分选钢材。增加含碳量导致增加电阻率、矫顽磁力以及磁滞损失。然而合金含量和热处理状态也会影响磁性能，它们有时可能掩盖了含碳量的影响。因此，基于含碳量进行分选时，必须学会识别外来因素的效应。

低频率的桥式比较仪通常用于按硬度分选钢件，参考线圈和检测线圈首先用已知硬度的样件来调平衡，然后把未知硬度的被检工件代替其中的参考件，此时产生的不平衡程度便与硬度的增加或减小有关。

图 8.7-5 为出现在示波器屏幕上的光点图，代表三个硬度范围。钢螺栓（淬火后回火）所需硬度为 HRC34～40，但是有一些螺栓因未经回火而硬度太高；另一些因为表面脱碳而太软。这些混批的螺栓按照示波器屏幕上的光点图可以成功地被分选成三种不同硬度范围。

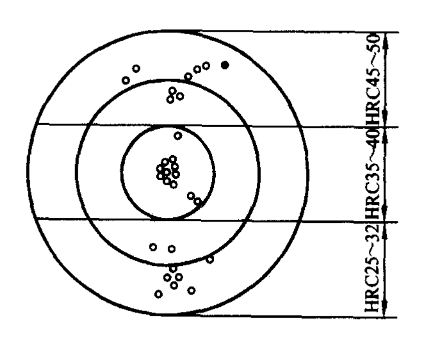


图 8.7-5 光点图出现在示波器上的三种硬度范围

许多钢零件希望有耐磨的硬表面配以柔韧的心部，这种软硬结合性能可以通过硬化来获得，而表面硬化可由包括渗碳、碳氮共渗、氰化、氮化、感应淬火和火焰淬火等方法之一来达到。根据硬化层和心部磁性的保持程度，常常有可能用电磁分选来测定硬化层深度，或根据硬化层深度进行分选。一般来说，这种方法对用感应淬火或火焰淬火使表面硬化的工件比较有效，这是因为经感应淬火和火焰淬火的零件只有冶金组织上的改变，而无化学成分的变化。对于既在组织上又在化学成分有变化的零件，要获得正确的测定是很困难的。渗碳层厚度用电磁方法比较难于准确测定，而对于氰化和氮化表面层的测量尚未获得令人满意的方法。

很多工件表面硬度符合要求，由于淬透层深度不够，心部硬度不符合最低硬度要求。此时可采用桥式比较仪并采用一次和三次谐波电压幅值之间位相角关系，来分析比较心部硬度合格与否。例如，某种合格销钉检测时在示波器上出现两个相连的相位脉冲，而心部硬度低于最低硬度的销钉检测时两个相位脉冲是分开的。采用这种方法对 70 万件销钉进行了有效分选。



2 红外线法

2.1 基本原理

红外检测是利用红外辐射原理对工件表面进行检测，其实质是扫描记录或观察被检测工件表面上的由于缺陷与材料的热性能不同所引起的温度变化。

当一个工件的几何尺寸、热物理特性参数、测量条件（如加热、环境温度、边界条件等）、内部缺陷的位置和形态以及热特性等确定后，可借助数学模型计算出工件表面某点的温度。

将一固定热量加在工件表面时，热流均匀地注入工件表面并扩散进入工件内部，其速度由内部性质决定。如果工件内部有缺陷（如脱粘）存在，则均匀热流就被缺陷阻挡（热阻），经过时间延迟在缺陷部位发生热量堆积，在工件表面产生过热点，表现为温度异常。用红外仪器扫描工件表面、测量工件表面的温度分布情况，当探测到过热点时，即可判断在其下方存在缺陷；当用辐射计探测时，在记录纸上会出现一个正值尖峰曲线；当用热像仪观察时，在荧光屏上会出现一个亮斑。使用这种方法可以检测胶接和焊接件中脱粘或未焊透部位、固体材料中的裂纹、空洞和夹杂物等缺陷。

热注入后出现最大温差所需的时间是一个很重要的量，根据加热时间和加热结束后到测量温度之间的延迟时间，可以控制热注入工件的深度。对于不同材料、不同深度的缺陷，延迟时间是不同的，一般由实验确定。对于非金属材料或缺陷在深度方向的情况，在温度测量可以较长时间的延迟之前，使注人的热量穿人较深的部位；而对于金属或近表面缺陷，只需短时间延迟就可进行温度测量。

红外检测缺陷的分辨力根据材料的热特性及结构而定，分辨缺陷的能力随着缺陷在材料内部深度的增加而减小，这是由于缺陷上方的材料把形成热点的热量扩散，从而使温度梯度减小的缘故。对一般胶接结构，当缺陷的直径为其深度的 2～3 倍时比较容易探测到。目前在不同条件下，使用不同仪器对于不同工件进行检测时，都能相应地得到较高的灵敏度。在一般情况下能探出 10 mm × 10 mm、5 mm × 5 mm、甚至比 2.5 mm × 2.5 mm 更小的脱粘缺陷。热流的阻挡只要很薄的一层就会起作用。缺陷垂直方向的尺寸一般在 0.05～0.5 mm 即可起作用，甚至可以发现未涂胶"紧贴型"的缺陷，这种缺陷在层状和蜂窝结构中经常出现。这种方法不受被检工件结构的限制，只要缺陷能够影响热流通过，通常就能被探测到，红外检测对缺陷的检测能力（灵敏度），取决于红外检测仪对温差的最小分辨能力。

重要的是根据材料性质和具体情况选择适当的热输入方式，一般是采用非接触方法输入热量和检测表面温度。如将工件恒温后，把它放人一个低于（或高于）工件恒温温度值的环境中检验，如果工件中存在有脱粘、裂纹、空洞等缺陷，则内部的热流在向外流动时因受到缺陷的阻挡，在工件表面就会出现一个温度较低的点。

2.2 检测方法和特点

红外检测按其检测方式可分为两大类：主动式和被动式。主动式检测是在人工加热工件的同时或在加热后，经过一段时间延迟后扫描记录或观察工件表面的温度分布。被动式检测则是利用工件自身的温度不同于周围环境的温度，在待测工件和周围环境的热交换过程中，可显示出工件内部的缺陷，这种方法都用于运行中设备的质量控制。

主动式检测又分为单面法和双面法，单面法是指加热和探测都在工件的同一面进行，用辐射计或热象仪扫描记录加热后的工件表面温度分布。双面法是指在工件的一个表面进行加热，而在其背面进行观察或记录其温度分布。双面法的灵敏度比较高，单面法的优点是能够确定缺陷所处的深度。

根据显示方式不同，红外检测还可分为：以扫描原理为基础或是利用辐射的多元探测器的热场观察法（热图法）；用热辐射探测器扫描工件，得到温度分布曲线法（热图轮廓线法）及逐点测温法。

按加热状态可分为稳态和非稳态方法。稳态是将待测工件加热到内部温度均匀恒定状态，例如可用恒温箱将待测工件恒温加热到任意选定的温度；非稳态是指加热时，工件内部的温度不是均匀恒定的，工件内部有热传导存在，通常使用的主动式单面法、双面法检查都是在非稳态下进行的。

非稳态检测的灵敏度比较高，这是因为稳态时因受温差"模糊"效应的影响，使工件表面的温度梯度下降。缺陷的显示度与缺陷的宽深比有关，一般认为在稳态时宽深比大于 10，非稳态时宽深比大于 2 的条件下，所有缺陷都能很好地显示，因此，非稳态对显示小缺陷比较合适。

实际应用时，应根据工件的具体形状、材料、结构、检测条件和要求综合考虑，选择合适的方法。检测实践证明，双面法对缺陷的显示比较有效。

用高灵敏度热像仪主动式双面法检测外层是非金属材料的多层结构时，显示缺陷的最小尺寸接近缺陷深度的 3～5 倍，并且必须在较短时间内观察缺陷的显示度。当检查用相同厚度组成的双层工件时，采用双面法检查，由导热性较好的一面加热工件，同时在导热性较差的一面观察或记录温度分布较为有效。对于只能从一边接近工件的情况下，采用单面法可以由选择关掉热源后缺陷显示的最佳时刻（此时温差最大）来确定缺陷所处的深度并保证更有效地发现深处的缺陷。采用单面法检测时，通常在加热结束后 5～200 s 内进行扫描，记录温度分布或观察热图，具体时间间隔由工件厚度和缺陷所处位置深浅及工件热物理特性决定。

与双面法检查相同，在一定的加热时间（40 s～5 min，与工件种类有关）和延迟时间（加热结束时刻与记录热图时刻之间的时间间隔）的情况下，用单面法也能观察到最好的缺陷显示度。当工件必须采用单面法检查时，最好从导热性较差的一面进行。

红外检测技术的广泛应用是与它的许多优点分不开的：

1）非接触测量，不会破坏温度场；

2）精度高，在一定条件下能分辨 0.01℃的温度差；

3）空间分辨率高，可检测小目标；

4）反应快，可在几毫微秒内测出目标温度；

5）检测时操作简便、安全可靠，易于实现自动化和"实时"观察；

6）在很多情况下检测是被动式的；

7）检测距离可近可远；

8）测量范围广；

9）显示记录方式多种多样、形象直观、判读比较容易；

10）能显示缺陷大小、形状和缺陷深度；

11）受工件表面粗糙度的影响小；

12）检测仪器除热像仪价格较贵外，一般比较简单、价廉。

在对非金属材料、多层胶接结构以及复合材料进行检测时，更能显示出它的特点，采用主动式检查，可实现非接触、大面积、快速有效的扫描检查，以很高的分辨率查出工件内部的脱粘、分层、夹杂物等缺陷，形象地显示出缺陷的大小和形状并可获得永久性记录。

红外检测的不足之处是：

1）当检测受发射率不均匀和背景辐射的影响时，对一些发射率很低的金属表面在检查前要进行表面处理，例如可喷涂发射率高的均匀物质，如防锈底漆铬酸锌、搪瓷、珐琅



质等。这样可使工件表面的发射率归一化，消除因工件表面发射率不同而带来的干扰，便于加热工件，有利于缺陷的判读；

2）检测灵敏度随缺陷所处深度的增加而迅速下降；

3）不能非常精确地测定缺陷的形状、大小和缺陷距表面的深度；

4）由于热传导会使缺陷边缘的热图显示扩大和模糊，清晰度变差；

5）对厚、大、笨重的工件用主动式方法检测时，加热热源有时难于解决。若用恒温法加热，则延长了检查时间，以及温度记录曲线的解释困难并且必须有专业操作人员。

2.3 检测用仪器

红外检测所用仪器和设备很多，根据不同检测要求和对象进行选择。有的比较简单，可以自行制作；有的较为复杂，如红外热像仪、高灵敏度辐射计及测温仪等。

一个比较完整的红外检测仪器通常包括光学系统、调制盘、红外探测器、电子线路和显示记录装置。其中光学系统用于收集红外辐射能量并使其会聚在探测器的敏感元件上，调制盘将连续光调制而使直流信号变成交流信号，红外探测器接收红外信号并把它转变成电信号。

一般辐射计是指点探测仪，其温度分辨力通常为0.01～1℃，辐射计能提供一点或一条线的温度分布情况，并能进行定量测温，一般高级辐射计的温度分辨力高于热像仪。

热像仪能把来自工件的红外辐射变成可见图象，现有热成像技术基本上可分为两类：光机扫描热像仪和非机械扫描热像仪（如热释电热像仪）。光机扫描热像仪的一般工作原理如图8.7-6所示，它是通过扫描产生电视光栅，在技术上比较成熟。

对无损检测来说，热像仪的等温显示能给出最好的缺陷显示度，它把工件上那些属于某一特定温度范围的区域施以加亮或彩色。热图的温度高低通常以灰度的强弱来表示，浅色表示温度高，深色表示温度低。有些热像仪设有采样数字温度显示装置，比较实用的还有各种等温线显示和彩色显示，以提高图像的温度分辨力。

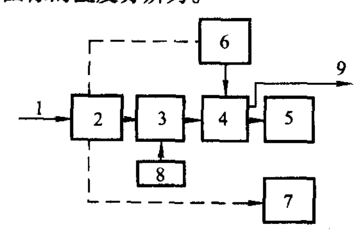


图8.7-6 光机扫描热像仪方框图

1—红外辐射；2—光学系统和扫描器；3—探测器；4—视频电路；5—阴极电子射线管；6—控制器；7—同步电路；8—致冷器；9—附件

2.4 应用举例

红外检测技术在军事和民用方面都有广泛的应用，在工业生产中，许多设备处在高温、高压、高速运转状态，应用红外热像仪对这些设备进行监视或检测，既能保证设备的安全运行，又能发现异常现象以便及时排除隐患。例如高温熔化炉所用耐火材料的烧蚀磨损情况；石油化工厂设备和管道的沉淀形成、流动阻塞、漏热和隔热材料变质等情况，发电机机组与高压输配电线路的绝缘子被击穿和变压器烧毁等都可用热象仪进行监测。

利用红外热像仪还可对工业产品进行质量控制和管理，如轧钢工业中坯料的凝固冷却速度、加热炉的内部温度、热处理后的冷却速度控制等。在电子工业中还可检查半导体器件、集成电路、印刷电路板等。

另外，对金属和非金属材料的胶接工件、蜂窝结构、金属焊接、管道设备等材料与工件中的脱粘、分层、孔洞、裂纹、厚度不匀、夹杂物等缺陷都可用热像仪进行无损检测。

例如美国洛克希德飞机公司采用红外检测仪检查飞机上用钛合金和铝合金板胶接层压而成的安全条板，同时也是用于探测铝蜂窝中的水滴和检验复合材料结构的专用设备，能检出大于ϕ7.6 mm的脱粘缺陷。它用两把热空气枪加热工件，热空气枪的最大输出功率为2 kW。

除各类蜂窝结构外，红外技术也可以用于检查喷气发动机涡轮叶片和机舵的质量。采用快速热像仪能检查出叶片壁厚不合格或叶片内部有残存型芯的阻塞等缺陷。实际检测时，使冷却液在叶片内部循环流动，同时用热像仪扫描被检工件得出外部的热图。检查成功的关键在于检查速度，因为叶片内部温度变化传到叶片表面的时间仅为几毫秒。因此，只有快速扫描才不致让横向热传播掩盖住被检测部分的温差细节。

此外，热像仪还成功地用于多种航空零部件的检验，如用定量温度记录法检查喷气发动机排气管道的质量并测定出它的变形面积。

红外热图法能较好地验证喷气发动机燃烧室内壁冷却设计的合理性，也可以用热像仪检查大功率发电机定子的安装质量。采用红外热轴探测仪能自动检测运行中的火车轴瓦处的温度变化，代替繁重的手工劳动，提高检测精确度。

红外检测技术还可用于检测裂纹和裂纹的扩展，连续监测裂纹的发展过程，实时确定构件在使用中表面或近表面的裂纹及其位置。这种方法已被用来对正在进行试验的飞机、导弹等构件出现的裂纹位置进行实时地监测。

3 微波法

3.1 微波检测基本原理与特点

微波是一种波长很短、频率很高的电磁波，它的频率通常从300 MHz～300 GHz，相应波长从1 m～1 mm，主要分成7个波段。在微波检测中，为了达到应有的灵敏度，常用频率约从5.2～36 GHz，个别的（如用于陶瓷材料的微波检测），频率从50～100 GHz。

当波长远小于工件尺寸时，微波的特点与几何光学相似，当波长和工件尺寸有相同数量级时，微波又有与声学相近的特性。与无线电波相比，微波具有波长短、频带宽、方向性好和贯穿介电材料能力强等特点。

在均匀各向同性介质内部传播的微波都是横波，其电场和磁场矢量都小于传播方向。微波的传播速度（相速）是介质的一种特性，决定于介质的磁导率和介电常数。

由于微波能够贯穿介电材料，具有能穿透声衰减很大的非金属材料的特性，微波被用来检测大多数非金属和复合材料内都的缺陷，测量各种非电量。它适用于检测增强塑料、陶瓷、树脂、玻璃、橡胶、木材以及各种复合材料等，它适于检测各种胶接结构和蜂窝结构件中的分层、脱粘，金属加工件表面粗糙度、裂纹，非金属材料湿度、密度，混合物组分比、固化度、板材厚度、线径、微小位移和微小振动等。

微波检测的缺点是它不能穿透金属或导电性能较好的复合材料，如碳纤维增强塑料等。由于集肤效应，它不适于检测这些材料的内部缺陷。微波检测还需要参考标准并要求操作人员有比较熟练的技能。

微波检测的基本原理是根据微波反射、透射、衍射、干涉、腔体微扰等物理特性的改变，以及被检测材料的电磁特性——介电常数和损耗系数的相对变化，通过测量微波基本

参数的变化，实现对缺陷、故障和非电量的检测，也就是研究被微波作用的介电材料的两个电磁参数所产生的相对变化。微波对导体和介质作用是不同的，利用金属全反射和导体表面介电常数反常可以检测金属表面裂纹。微波可以透过介质并且受介电常数、损耗系数和材料形状、尺寸的影响，如有不连续处就会引起局部反射、透射、散射、腔体干扰等物理特性的改变。通过测量微波信号基本参数（如幅度衰减、相移量或频率等）的改变量来检测材料或工件内部缺陷和测定其它非电量，以此分析评价工件质量和结构的完整性。

微波物理特性中的腔体微扰是指谐振腔中遇到某些物理条件的微小变化，腔内引入小体积的介质等。这些微小扰动将导致谐振腔某些参量（如谐振频率、品质因素等）相位的微小变化，称为"微扰"。根据"微扰"前后物理量的变化来计算腔体参量的改变，从而确定所测量厚度的变化及温度、线径、振动等数值。

采用测量材料和工件的复合介电常数来确定缺陷或非电量及其大小，是微波检测的物理基础。这是因为对一般材料和工件来说，其介电常数为复合介电常数，它既不等于该材料的相对介电常数，也不等于所含缺陷（如空气等）的介电常数，而往往介于两者之间。

3.2 检测方法

1）穿透法　按入射波类型不同，穿透法可分为三种型式：即固定频率连续波、可变频率连续波和脉冲调制波。如图 8.7-7 所示，从接收喇叭探头取得的微波信号可以直接和微波源微波信号比较幅度和相位。用穿透法检测玻璃钢或非金属胶接件缺陷，主要就是监视接收微波波束相位或幅度的变化。

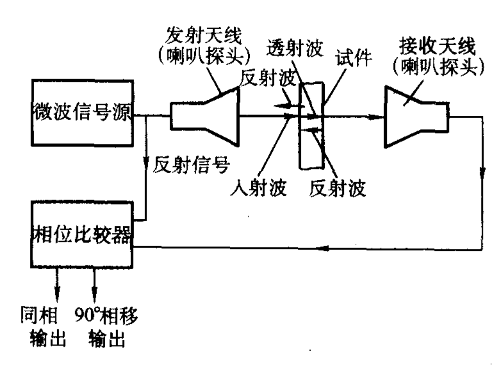


图 8.7-7　微波穿透法检测系统

2）反射法　反射法检测要求收发传感器轴线与工件表面法线一致，它是利用不同介质的分界面上会有反射和折射现象，来研究材料的介电性能，其反射和折射规律符合斯涅尔 Snell 定律。

在穿透法中，反射波是不利用的；而在反射法中，穿透波通常是不用的，除非作为一个参考波。

反射法中需要注意的是第一表面的反射波并不包含被检查试样中材料不均匀性的任何信息。

3）散射法　散射法检测是利用微波经有缺陷部位时被散射，因而使被接收到的微波信号比无缺陷部位要小的特性来判断工件内部的缺陷。

其他还有干涉法、微波全息技术和断层成象法等。

3.3 微波检测仪

微波检测设备比较简单、操作方便、非接触式、便于自动化，尤其适用于生产流水线上的连续、快速测量和自动控制。

以评价材料结构完整性为主要用途的新型微波探伤仪，可用于检测玻璃钢的分层、脱粘、气孔、夹杂物和裂纹等，如图 8.7-8 所示。它是由发射、接收和信号处理三部分组成，其特点如下：点频载波工作，用魔 T 反射方式，运用于环行器；收发传感器共用一个喇叭天线。使用时调整探头对着参考标准，使检波器输出趋于零，当探头扫描到有分层部位时，反射波的幅度和相位随之改变，检波器有输出。检测灵敏度对玻璃纤维增强塑料管材的分层为 $\phi 10$ mm。

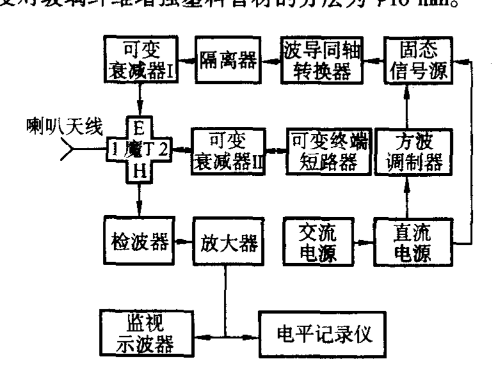


图 8.7-8　微波探伤仪方框图

其中喇叭天线是微波检测中一种常用的微波传感器（即探头），又称变换器。它能将非电量变换成电参量，然后再经微波电路转为幅度、相位、频率或其他变化量。微波传感器按结构不同大致可分为空间波式、波导式、微带式、带状线和表面波式以及谐振腔式等。用得比较多的是空间波式传感器，其次是表面波式传感器和谐振腔式传感器。

空间波式传感器在微波检测中就是面天线，有喇叭天线、抛物面天线、卡洛格伦天线、透镜天线和介质天线等。它的基本功能是将原来波导中传输的电磁波变为介电材料中传播的电磁波，或将介质中的电磁波转换为接收系统波导内传输的电磁波。

最常用的空间波式传感器是标准增益喇叭，可看成是将波导末端扩展而成，有扇形、角锥形和圆锥形喇叭天线等。

谐振腔式传感器是根据谐振腔微扰现象，以腔体作为传感器，用于测厚度和导线直径、湿度和密度测量，也可用来测量金属表面粗糙度。

微波厚度计可用于金属和非金属板材和带材的厚度测量，如图 8.7-9 所示。由微波信号发生器产生的微波信号，其中一路经定向耦合器直接进入相位计；另一路经环形器到喇叭探头投射到金属板并被反射再进入喇叭。然后经环行器到另一环行器至另一个喇叭投射到金属板另一侧面后反射回来，最后也进入相位计。两路行程差取决于被测金属板的厚度，用相位计测出两个波的相位差，即可确定厚度值。这种厚度计具有设备简单、测量范围大、精度高，测量时与被测工件的化学成分无关，响应时间短和成本低等优点。

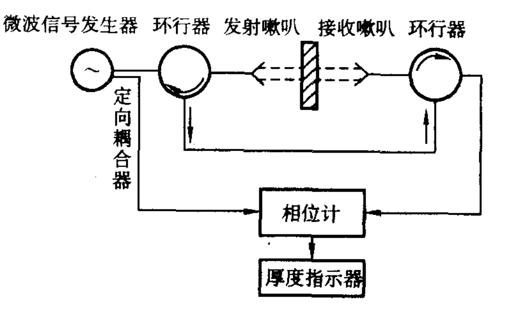


图 8.7-9　微波厚度计原理示意图



3.4 应用举例

微波检测补充了常规无损检测方法的不足，应用比较成功的例子有：用微波扫频反射计检测胶接结构件火箭用烧蚀喷管；用 K 波段微波频率检测玻璃纤维增强塑料与橡胶包覆层之间的缺陷，用微波检测仪检查雷达天线罩、火箭发动机壳体等工件的内在质量，特别适用于航空航天工业用的复合材料工件，这是因为复合材料的制造工艺还保证不了质量的完整性。因此，必须采用多种方法进行检测，然后作出综合判断。

微波辐射计可用于被动式材料检验，例如可用来检验聚酯泡沫塑料与铝基之间的脱粘，灵敏度为 0.3 mm，即脱开 0.3 mm 的间隙时，可以明显地与完全粘合的状况区分开来。

微波检测对固体火箭发动机也很重要，这是因为固体火箭发动机的燃烧室各胶接界面必须保证粘接良好，推进剂药柱内部不允许出现裂缝、气孔和疏松等严重缺陷，否则会增大燃烧面而影响正常燃烧。为了检测药柱裂缝，可采用专用的微波检测系统。此外，它还可用于检测推进剂和包覆层、包覆层和绝热层、绝热层和壳体之间的粘接质量以及监视贮存、运输后的产品内部缺陷扩展的情况。

但微波检测不能用于金属壳体发动机，也不适用于大型固体火箭发动机，这是因为微波不能穿过金属材料。虽然如此，但是可以用微波检测金属材料的表面裂纹，若金属表面有裂纹并且裂纹与电场极化方向相同，则反射波与裂纹深度和宽度有关。因此，可非接触地测定金属加工的工件表面粗糙度和裂纹深度。

工件和材料的厚度测量一般采用超声、射线等方法，但在热轧钢板和冷轧金属带材生产过程中，需要快速检测成品厚度，显然，采用接触式检测很不适应，此时可采用微波测厚。对用射线检测钢板厚度来说，一方面有安全防护问题，另一方面钢板中的化学成分会影响测量精度。采用微波测厚则有很多优点，其线性范围宽，适合各种材质，反应速度快，有利于实现自动化检测，测厚范围为 1～70 mm，分辨率是 0.01 mm，精度 ±0.03 mm。

4 激光法

激光全息检测技术是20世纪60年代末发展起来的，并且是激光技术在无损检测领域应用最早、用得最多的方法。近几十年来，全息无损检测的理论、技术和照相系统都有了很大的发展，使该技术在更广泛的工业领域应用的可行性和实用性有了长足进展，成为无损检测工程学的重要组成部分。目前，激光全息无损检测约占激光全息技术总应用的25%。激光全息无损检测应用领域涉及航空航天产品中常用的蜂窝夹层结构脱胶缺陷的检测、复合材料层压板分层缺陷的检测、印刷电路板内焊接头的虚焊检测、压力容器焊缝的完整性检测、火箭推进剂药柱中裂纹和分层、壳体和衬套间的分层缺陷检测、飞机轮胎中的胎面脱粘缺陷检测、反应堆核燃料元件中的分层缺陷检测等。特别是在对复合材料、蜂窝结构、叠层结构、航空轮胎和高压容器的检测，具有某些独到之处，解决了用其他方法无法解决的问题。

所谓全息术与普通照相术的区别是，普通照相术只是记录了物体表面光波的振幅信息，而把位相信息丢掉了，这样只记录物体表面光波部分信息（二维信息）的照片无论从什么角度看都是一样的。而全息术是利用光的干涉和衍射原理，物体发射的特定光波以干涉条纹的形式记录下来，在一定条件下使其再现，便形成了物体逼真的三维像。由于记录了物体的全部信息（振幅、相位、波长），因而称为全息术或全息照相。这是一种两步成像的方法，第一步先记录下物体的表面光波，第二步将记录的光波“再现”出来。

当然，目前全息无损检测技术真正应用到生产实际上的项目并不多，大多数项目仍处在试验阶段，离人们的期望相差甚远。这是由于这种技术始终没有摆脱实验室的束缚，没有与计算机技术的图像处理技术很好地结合起来，因而无法实现自动化在线检测而不能扩大其应用范围。

激光全息检测同其他检测方法相比较，其特点如下：

1）由于激光全息检测是一种干涉计量术，其干涉计量精度与激光波长同数量级。因此，极微小（微米数量级）的变形均能被检测出来，而且检测的灵敏度甚高。

2）由于激光作为光源，而激光的相干长度很大，因此可以检验大尺寸的产品，只要激光能够充分照射到整个产品表面，都能一次检验完毕。

3）激光全息检测对被检对象没有特殊要求，它可以对任何材料和粗糙表面进行检测。

4）可借助干涉条纹的数量和分布来确定缺陷的大小、部位和深度，便于对缺陷进行定量分析。

5）激光全息检测具有直观感强、非接触检测，检测结果便于保存等特点。

4.1 全息照相的原理

图 8.7-10 是全息照相记录过程的原理图。当激光从激光器发射出来后，经过分光镜被分成两束光。一束由分光镜表面反射，经过反射镜到达扩束镜，将直径为几个毫米的激光扩大照射到整个物体的表面，再由物体表面漫反射到胶片上，这束光称为物体光束；另一束光透过分光镜后，被扩束镜扩大，再经反射镜直接照射到胶片上，这束光称为参考光束。当这两束光波在胶片上叠加后，形成干涉图案，再经胶片显影处理后，干涉图案就以条纹的明暗和间距变化形式被显示出来，正是这些干涉条纹记录了物体光波的振幅和位相信息。

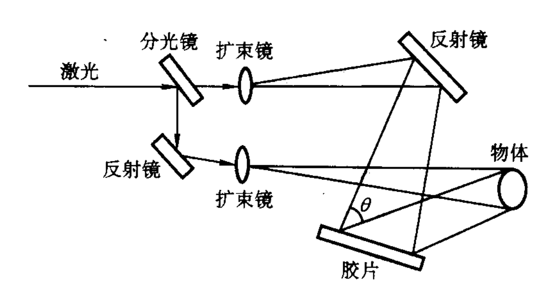


图 8.7-10 全息照相原理

为了理解全息照相的记录过程，下面简要叙述两个平面光波的干涉情形，如图 8.7-11 所示。其中一列代表物体反射来的光束，另一列代表参考光束，这两束光波的夹角为 θ。当它们在胶片上相遇叠加时，就产生了一组互相平行、明暗间隔的干涉条纹。条纹的明暗取决于两束光波到达该处的位相差。如果位相差为 π 的偶数倍，也就是两束光波到达该处的位相相同时，就产生了亮条纹，这时叫做相长干涉；如果两束光波到达该处的位相差为 π 的奇数倍，即位相相反时，就产生了暗条纹，这时就叫做相消干涉。如果两束光波到达该处的位相既不相同也不相反时，则形成干涉条纹的亮度相应地介于上述两种明暗条纹之间，而条纹的间距，取决于这两束光的夹角 θ。设 d 为相邻两个明条纹（或两个暗条纹）的间距，按布拉格方程式有

$$d = \lambda/2\sin(\theta/2) \tag{8.7-1}$$

式中，λ 为光波的波长。

从上式可以看出，明暗条纹的间距取决于在该处发生干涉的两个光波之间的夹角，夹角大的地方，条纹间距就大；夹角小的地方，条纹间距就小。这样，就在整个全息胶片上

形成了一些明暗不一、间距不等的干涉条纹，犹如许多花纹和斑点交织的图案。

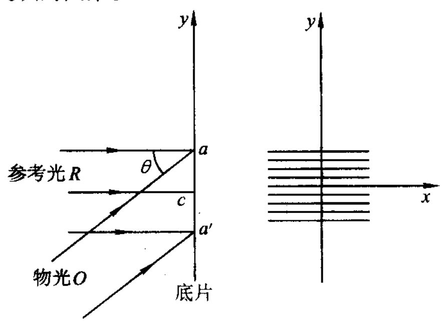


图 8.7-11　全息照相记录原理

上述情况是在两束平面相干波长中产生的干涉现象。在实际情况中，物体的表面光波并不是一个简单的球面光波，而是形状复杂的光波，而且参考光波也不一定都是平面光波，所以，它们叠加时，所产生的干涉图案也就非常复杂，但是原理却相同。

4.2　激光器

激光器主要由工作物质、激励能源和谐振腔三部分组成。激光器的种类很多，按工作物质可分为气体、固体和半导体激光器等。按激光输出方式可分为连续输出激光器和脉冲输出激光器。照相时两种激光器都可采用，脉冲激光器对环境条件要求较低，但价格较贵，应用尚不广泛，图像再现时必须采用连续输出激光器。激光全息无损检测中常用的五种类型激光器的激光束特性如表 8.7-1 所示。

表 8.7-1　常用于全息照相的五种激光束的波长和时间相干长度

激光束的类型	波　　长	时间相干长度[①]/mm
氦氖（He－Ne）	633 nm（橙红色）	457
氩	514 nm（绿色），488 nm（蓝色），6 根其他的可见线	914
红宝石	694 nm（深红）	914
氦－镉	442 nm（深蓝），325 nm（紫外）	305
氪	647 nm（红色），9 根其他的可见线	914

① 当激光器与标准具（限制性滤光装置）组合使之适合于全息照相时，可达到的典型时间相干长度。

1）氦－氖激光器　它可以在可见光和红外光区域里连续输出多种波长的激光，激光束的方向性、单色性和相干性都非常好，这种激光器的输出功率和频率控制都很稳定。此外，它还有寿命长、结构简单、价格低廉和使用方便等优点，是目前应用最为广泛的一种激光器。它的缺点是输出功率不大，实用上最大输出功率为 100 mW，另外，它是属于一种低效率的激光器，其效率约为 1/1 000。

2）氩离子激光器　它是利用激光管中气体放电过程，使氩原子电离并激发，实现离子数反转而产生激光，它是目前在可见光区域内连续输出功率最高的一种激光器，一般为几瓦，最高可达 1 万多瓦并且还可以脉冲方式工作。由于功率高，氩离子激光器在使用时特别要注意确保眼睛安全。

3）红宝石激光器　红宝石激光器由于工作物质的光学性能比较优良，生产工艺比较完善，能制成大功率的激光器，价格比较便宜，使用方便，而且有很灵敏、高效率的光敏元件作为它的接收器件，所以应用比较广泛。

红宝石激光器发出的是脉冲激光，脉冲时间在毫秒数量级，功率不大。因此，人们用所谓 Q 开关将激光能量在极短时间内释放出来，就可获得功率很大的激光。因此，这种激光器称为 Q 开关激光器（亦称调 Q 激光器）。

为了摄制一张清晰的全息图，除了需要有一个理想的光源外，还需要有一套比较完善的全息照相装置。它可由下列几部分组成：光源、减振平台、光学元件及支架、光强测试仪器、干版架、干版冲洗设备和一些辅助器件（漫射器、光阑、遮光板等）。

4.3　检测方法

激光全息照相技术是根据工件内部缺陷在外力作用下，使它所对应的工件表面产生与其周围不相同的微差位移，因此，如何观察工件表面的微差位移十分重要，主要有 3 种方法。

1）实时法　先拍摄工件在不受力时的全息图，冲洗处理后，把全息图精确地放回到原来拍摄时的位置上，当用参考光照射时，再现的虚像完全重合在物体上。然后，对工件加载，工件表面会产生变形，受载后的工件表面光波和再现的工件虚像之间就形成了微量的光程差。假如工件内部没有缺陷，则受载后的工件表面变形是连续规则的，与工件外形轮廓的变形相协调。但当工件内部有缺陷时，受载后对应于内部有缺陷的工件表面部位的变形就比周围的变形大，该部位就会出现不连续的、突变的干涉条纹。由于该法中工件的初始状态（再现的虚像）和工件加载状态之间干涉量度的比较是在观察时完成的，所以称之为实时法。它的优点是只需要一张全息图就能观察到各种不同加载情况下的工件表面状态，从而判断出工件内部是否含有缺陷。因此，这种方法既经济，又能迅速而确切地确定出工件所需加载量的大小。缺点是全息图的精确复位比较困难以及感光乳胶层因冲洗而使其收缩不稳定。

2）两次曝光法　是将在两种不同受载情况下的工件表面光波摄制在同一张全息图上，然后再现这两个光波，也就是说，在一张全息片上进行两次曝光，记录了物体在产生变形前后的表面光波。这不但避免了实时法中全息图复位的困难，而且也避免了感光乳胶层收缩不稳定的影响。其主要缺点是对于每一种加载量都需要拍摄一张全息图，这对于确定加载参数来说是比较费事的。

3）时间平均法　是在工件振动时摄制全息图，在摄制时所需曝光时间要比工件振动循环的一个周期长得多，它是从干涉条纹图像的形状和分布来判断工件内部是否有缺陷。这种方法所显示的缺陷图案比较清晰，但为了使工件振动需要一套激励装置。而且由于工件内部的缺陷大小和深度不一样，要求激励振源有比较宽的频带，而且频率连续可调。

只要工件受力后会产生形状上的微量改变，而这种改变又正是工件内部缺陷被找到的征兆，就可以采用激光全息无损检测技术。形状的改变可通过全息干涉图的记录来探测，缺陷则可被表征为一种可辨认的反常。例如，本该是由间距均匀的明暗带组成的干涉条纹图中有密条纹的环形结构。因此，激光全息技术中一个重要内容是选择一种合适的对工件加应力的方法，所用应力的类型取决于工件的物理特性、所检测缺陷的类型以及能否对工件有效地施加应力，这些应力类型包括声、热、压力（或真空）及机械力，分别介绍如下。

声加载法是将光全息术与声加载相结合，有可能用干涉量度法记录相当大表面的物理特性和探出缺陷，这种声加载是以声频和中等的超声频进行的（通常低于 100 kHz），加载方法是把压电换能器粘接在被检工件表面上，在工件中建立

起共振板模式。当需要大幅度振动的情况下，换能器可通过一个实心的指数曲线形喇叭（声变换器）机械地耦合到一个点上，压电换能器装在半径较大的一端，半径较小的一端压向工件。这种单点激励法也可使整个工件建立起共振，因此可同时检查整个表面。

通常热加载所引起的工件表面位移会随时间而改变，因此，最好与实时连续波全息照相法或与 Q 开关（光量开关）脉冲激光全息照相法联合使用。具体加热方法如将热照明器的辐射热照射到工件表面上，也可将电阻加热带放在工件的特定部位上，还可以采用热空气加热或液氮冷却等方法。

对于蜂窝结构、轮胎、压力容器、管道等工件，可用内部充气法加载，可根据在有缺陷处的表面向外鼓起量比周围大这个微差位移，摄制成全息图。其优点是全息图直观、加载方法简便、检测效果较好。

表面真空法对于无法充气的工件，如某些蜂窝结构、叠层结构、钣金胶接结构等，可以在工件外表面抽真空加载，同样可以把有缺陷处与周围区分开来。但由于抽真空加载所能造成的压力差不超过 100 kPa（约一个大气压），因此对于表皮较厚、缺陷较深或较小的结构就不大适用。

5 声发射法

5.1 声发射检测原理

声发射技术，是一种新兴的动态无损检测技术，涉及声发射源、波的传播、声电转换、信号处理、数据显示与记录、解释与评定等基本概念，基本原理如图 8.7-12 所示。

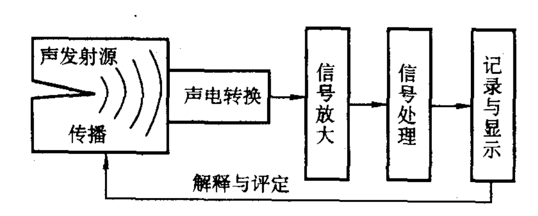


图 8.7-12 声发射技术基本原理

广义而言，声发射是指材料局部因能量的快速释放而发出瞬态弹性波的现象。材料在应力作用下的变形与裂纹扩展，是结构失效的重要机制。这种直接与变形和断裂机制有关的弹性波源，通常称为典型声发射源。近年来，流体泄漏、摩擦、撞击、燃烧、磁畴壁运动等与变形和断裂机制无直接关系的另一类源，称为其他或二次声发射源。

声发射波的频率范围很宽，从次声频、声频直到超声频，可包括数 Hz 到数 MHz；其幅度从微观的位错运动到大规模宏观断裂在很大的范围内变化，按传感器的输出可包括数 μV 到数百 mV，不过，多数为只能用高灵敏传感器才能探测到的微弱振动。用最灵敏的传感器，可探测到约为 10^{-11} mm 表面振动。

声发射源发出的弹性波，经介质传播到达被检体表面，引起表面的机械振动。声发射传感器将表面的瞬态位移转换成电信号。声发射信号再经放大、处理后，其波形或特性参数被记录与显示。最后，经数据的分析与解释，评定出声发射源的特性。

声发射检测的主要目标是：①确定声发射源的部位；②鉴别声发射源的类型；③确定声发射发生的时间或载荷；④评定声发射源的严重性。一般而言，对超标声发射源，要用其他无损检测方法进行局部复检，以精确确定缺陷的性质与大小。

5.2 声发射技术的特点

与其他无损检测方法相比，声发射技术具有两个基本差别：①检测动态缺陷，如缺陷扩展，而不是检测静态缺陷；②缺陷的信息直接来自缺陷本身，而不是靠外部输入扫查缺陷。这种差别导致该技术具有以下优点和局限性。

（1）优点

1）可检测对结构安全更为有害的活动性缺陷。能提供缺陷在应力作用下的动态信息，适于评价缺陷对结构的实际有害程度。

2）对大型构件，可提供整体或大范围的快速检测。由于不必进行繁杂的扫查操作，而只要布置好足够数量的传感器，经一次加载或试验过程，就可确定缺陷的部位，从而省工、省时、易于提高检测效率。

3）可提供缺陷随载荷、时间、温度等外部变量而变化的实时或连续信息，因而适用于运行和工艺过程在线监控及早期或临近破坏预报。

4）由于对被检件的接近要求不高，而适于其他方法难于或不能接近环境下的检测，如高低温、核辐射、易燃、易爆及剧毒等环境。

5）由于对构件的几何形状不敏感，而适于检测其他方法受到限制的形状复杂的构件。

（2）局限性

1）声发射特性对材料甚为敏感，又易受到机电噪声的干扰，因而，对数据的正确解释要有更为丰富的数据库和现场检测经验。

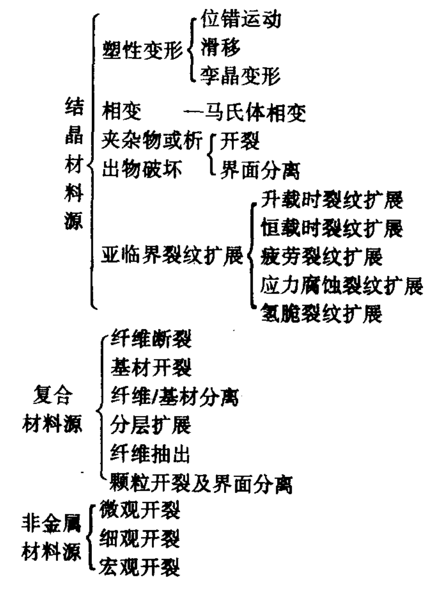
2）声发射检测，需要适当的加载程序且一般仅有一或二次加载检测的机会。多数情况下，可利用现成的加载条件，但有时还需要特殊准备。

3）声发射检测所发现缺陷的定性定量，仍需依赖于其他无损检测方法。

由于上述特点，现阶段声发射技术主要用于：①其他方法难以或不能适用的环境与对象；②重要构件的综合评价；③与安全性和经济性关系重大的对象。因此，声发射技术不是替代传统的方法，而是一种新的补充手段。

5.3 声发射源

引起声发射的材料局部变化称为声发射事件，而声发射源，是指声发射事件的物理源点或发生声发射波的机制源。在工程材料中，有许多种损伤与破坏机制可产生声发射波，概括起来如图 8.7-13 所示。



其他源：
- 压力泄漏
- 摩擦及磨损
- 裂纹面闭合与摩擦
- 撞击
- 磁畴壁运动
- 燃烧
- 沸腾
- 凝固与熔化
- 氧化膜、锈皮和熔渣开裂

图 8.7-13　声发射源

5.4　影响声发射特性的因素

声发射来自材料的变形与断裂机制，因而所有影响变形与断裂机制的因素均构成影响声发射特性的因素，主要包括如下几个：

1）材料　包括成分、组织、结构。例如，金属材料中的晶格类型、晶粒尺寸、夹杂、第二相、缺陷，复合材料中的基材、增强剂、界面、纤维方向、铺层、残余应力等；

2）试件　包括尺寸与形状；

3）应力　包括应力状态、应变率、受载历史；

4）环境　包括温度、腐蚀介质。

这些因素，都是合理选择检测条件，正确解释检测结果需考虑的基本问题。影响声发射强度的主要因素如表 8.7-2 所示。

表 8.7-2　影响声发射强度的主要因素

类型	产生高强度的因素	产生低强度的因素
材料特性	高强度 各向异性 不均匀性 焊缝或铸造组织 粗晶粒 有缺陷 有夹杂或第二相	低强度 各向同性 均匀 锻造组织 细晶粒 无缺陷 无夹杂或第二相
应力状态	厚断面或平面应变 有预载 高应变率	薄断面或平面应力 无预载 低应变率
变形和断裂方式	裂纹扩展 解理断裂 纤维断裂 马氏体相变 孪晶变形	塑性变形 剪切断裂 基材开裂 扩散型相变 滑移变形
环境	低温 腐蚀介质	高温 非腐蚀介质

6　光全息照相法

全息照相是一种对一些具有任意形状目标的漫散射建立完整的图像——也就是三维图像的工艺，更确切地说，它是一种记录和又接着重建目标所反射或穿透的波前的方法。它是一种由波前而不是图像构成的方法。由于记录和重建的是完整的波前，而不是仅为二维的图像，从而就能观察到带有完备的场深、位置和视差的原目标的像。

工艺包括两步。第一步，通过编码将目标发射的任何形式的相干波动信息记录在适当介质内。这一记录即被称为全息图。在稍后时间，波动通过工艺中的相干束得到重建，这一工艺导致具有目标真实形状的图像的恢复（重建）。利用全息照相无损检测材料、部件和结构就是基于这样一个事实，随后，这一重建的图像能被用作三维模板，以其为衬托，观察目标在形状或尺寸上的任何微小的偏移。

就原理而论，全息照相可以用任何波状的辐射来完成，包括整个电磁波频谱内的，具有与波等效性质的粒子（例如中子和电子）辐射，以及非电磁波辐射（诸如声波）。实际无损检测常用的全息照相方法有：

1）光全息照相，应用可见光波。

2）声全息照相，应用超声波。

3）微波全息照相，应用微波波段的电磁波。

无损检测基于激光技术的方法包括全息照相干涉测量，散斑技术（含剪切照相）和点三角轮廓测量，通常的光全息术检测即指全息照相干涉测量与散斑测量技术。散斑测量技术也就是众所周知的电子全息照相、电视全息照相或视频全息照相。它是由散斑干涉测量形成的。

光全息术检测存在优点与局限性。应用光全息照相干涉测量的优点有它可以应用于任何类型的固体材料包括铁磁的或非铁的，金属、非金属或复合材料，电或热的导体或非导体，以及光穿透的或不透明的；它也可用于检测几乎是任何尺寸形状的目标，只要能对目标提供应力存在的机制或用其他方法激励目标；像其他光学检测技术一样，它还具有固有非浸染性和不要求与目标表面接触，且不像其他度量方法（例如一些电磁超声技术）虽不要求接触，但要求检测设备的传感器靠近目标，相比之下，全息照相方法只要求对目标表面目视可及，从而可以应用远程传感器；作为非浸染工艺，它能检测目标在最纯净状态感兴趣的信息，不像某些超声技术那样，可能由于力学效应而改变信息；脉冲激光技术允许所检测的目标处于不稳定或恶劣的环境中；它不依赖于逐点检测或扫查过程的数据接收（例如超声 C 扫查），在一次接收中即可获得整个表面（如需要，分前面的、后看的、与内部的）的，或它的大部分的干涉条纹场的三维图像；由于不需要扫查，它克服了诸如超生 C 扫查因扫查带来的在动态或在线工序检测阻碍；它具有至少光波波长 1/2，或约 125 nm 位移和变形的干涉灵敏度。这就允许在检测过程中使用低水平的应力，再则，特殊的分析技术能提供改进灵敏度几乎达 1 000 倍；它提供输出的灵活性。例如，在缺陷检测的应用中，可以纯定性地观察图像在整个条纹场内的局部条纹异常。另一方面，如果应用涉及到目标所受到的特殊形式应力的应变分析，图像分析可以通过所形成的表面位移产生的高定量的逐点图形完成；它可以灵活地满足大的量程范围测量的要求。同一全息照相系统可以用来通过直接观察全息条纹图形，简单而又快速地辨认目标工况的总偏差，或者通过自动条纹图形判断用以高精度和高分辨地定量分析其工况特征；它允许同一个目标对两个不同程度的应力或者其他激励的响应作比较。这种差别的测量，参考的基准通常是（但不总是）被检目标的未加应力或自然状况。上述差别测量的形式常为不用参考基准的绝对比较形式，也可以是以一相似但又为不同的目标作参考基准的比对测量；检测结果可永久保存，可以在过后的任何时间重建，以实施以前所记录的测试结果的三维重现。

应用光全息照相干涉测量的局限性有虽然不要求对被检目标有物理接触，但为了相干光不是对被检目标就是对照相底版实现光的干涉，通常不仅必须给被检目标提供固定而且还必须提供应力源，全息照相检测操作技术的成功与否极大地依赖于固定装置和应力机械的恰当设计与其实际性能；为了对缺陷区的相应表面提供足够大的位移，又不能使所加的



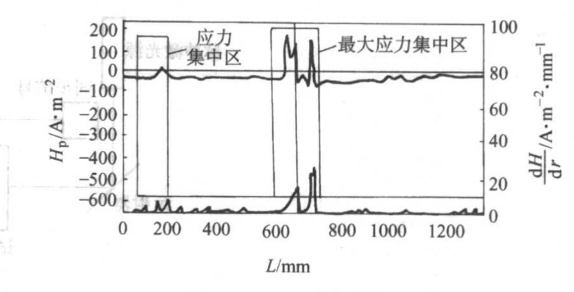
应力造成被检目标刚体运动或损伤，这就限制了被检目标的壁厚或整体厚度。对夹心结构，蒙皮厚度是限制的因素，可以检测的最大蒙皮厚度是随施加应力的方法而变的，缺陷埋藏深度愈大，检测难度愈大；全息照相方法最适于具有高反射系数的漫反射表面。对强吸收材料和镜面反射表面，通常需喷以可去除的高反射系数涂层；除脉冲激光技术外，通常的全息照相，对检测装置与试验环境的隔振要求严格；虽然全息照相干涉测量能精确定位正在检测的被检目标表面区域内的缺陷，但缺陷截面的尺寸通常只能近似地确定，至于有关缺陷深度的信息，就其性质来说也仅仅是定性的。再则，缺陷指示条纹不规则的形状与缺陷实际形状之间和条纹不规则的尺寸与缺陷尺寸之间，不一定总是存在直接的对应关系。对于给定的一组测试条件，即使只是所加应力形式的变化，指示缺陷存在的条纹不规则也会改变。在很多情况，用全息照相检察方法检查缺陷，常被目标刚体运动和（或）整体位移带来的叠加条纹的出现所妨碍；实施干涉图目视判读的场合，全息照相干涉仪的某些应用常会被它的动态范围所限制。虽然，由于电子方法条纹判读的应用可以提供灵敏度和动态范围的增加；由于干涉条纹的位置在空间而不是在被检目标的表面（在实时全息照相干涉仪中）或目标的重建像上（在双曝光全息干涉仪中），所以检测结果有时往往不能分析；除了在全息照相等高线的应用，全息照相干涉仪通常局限于差分检测，即以目标在遭受加应力引起的改变与它未受应力时本身作比较。常用的以给定目标与标准目标比对的比较检测不适于全息照相干涉仪。这是因为在被检目标表面存在着不可避免的随机变化；实施全息照相检测的人员必须经适当培训。设备的较多的复杂性，要求操作技术的较高的熟练程度。由于激光是全息照相设备的必需部分，操作人员必须严格遵守现有的安全规范，特别是有关眼睛的安全。

7 磁记忆检测技术

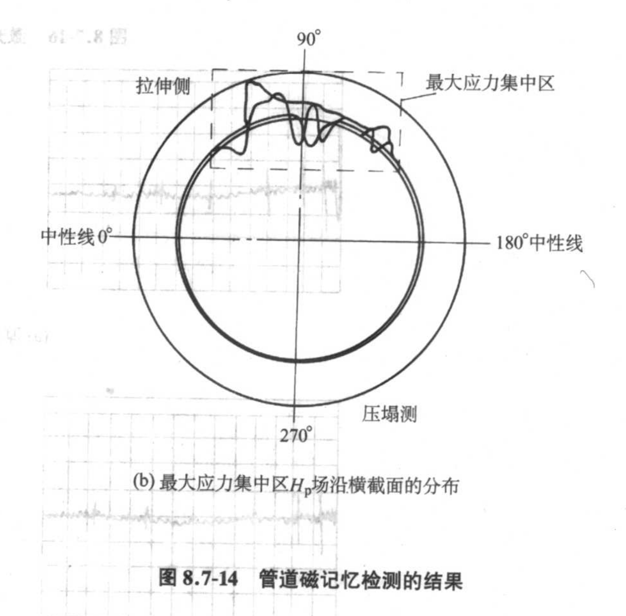
磁记忆检测技术是20世纪90年代后期，以杜波夫教授为代表的俄罗斯学者提出的一种新的金属诊断技术——金属磁记忆检测技术。1997年首次在第50届国际焊接学术会议上提出，立即引起国际学术界的关注，成为世界各国学者研究的热点，这一技术迅速得到推广应用。1999年底，这项技术开始引进我国，同样引起了我国同行的重视。而且我国学者编著了《金属磁记忆检测技术》一书介绍它的检测原理。

铁磁性材料制造的设备在运行时受到工件载荷和地磁场的共同作，在应力和变形集中区域内发生具有磁致伸缩性质的磁畴组定向和不可逆的重新取向，而这种磁状态的不可逆变化在工作载荷消除后不仅会保留，还与最大作用应力有关系。

采用磁记忆检测技术可以快速发现焊缝或结构部件上存在的应力峰值部位，然后对这些部位进行表面磁粉检测、内部超声检测、硬度测试或金相分析，以发现可能存在于表面或内部的缺陷或者材料微观损伤。这一技术对锅炉管道的检测应用，是较为成功的领域之一。图 8.7-14 所示为俄罗斯学者杜波夫给出的一个管道磁记忆检测的结果。图 8.7-14a 是沿母线 H_p 场的分布情况，同时标出了最大应力集中区，其特点是场符号变换且有最大梯度 dH/dr 值。图 8.7-14b 是 H_p 场在最大应力集中区沿横截面的分布。对标记的最大应力集中区进行金相组织分析发现金属内表面层已有损伤。



(a) H_p 场沿拉伸母线的分布



(b) 最大应力集中区H_p场沿横截面的分布

图 8.7-14 管道磁记忆检测的结果

8 激光超声

激光超声是新的无损检测方法。由于激光技术的发展，激光超声检测技术近年来已开发进入到实际应用阶段。它具有非接触、远距离探测、激发的频带宽等优点，而且更适应于条件比较恶劣的环境。例如：高温、腐蚀、辐射等环境。

激光超声是利用高能激光脉冲与物质表面的瞬间作用下产生热，在被检物质表面产生热应力区，从而引发应力波（即超声波）。激光激励方式见图 8.7-15 所示。

国内北京航空制造工程研究所，对激光超声检测技术进行了实验研究，获得了初步的检测结果。其装置示意图如图 8.7-16 所示。检测实验结果见图 8.7-17 所示。

国外有报道激光超声用于铁道路轨的检测，这免除了超声耦合的问题。

激光超声将随着技术的进步，会不断扩大它的应用范围，是无损检测技术中一种新的补充。

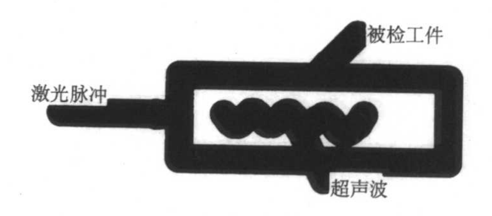


图 8.7-15 激光激励方式

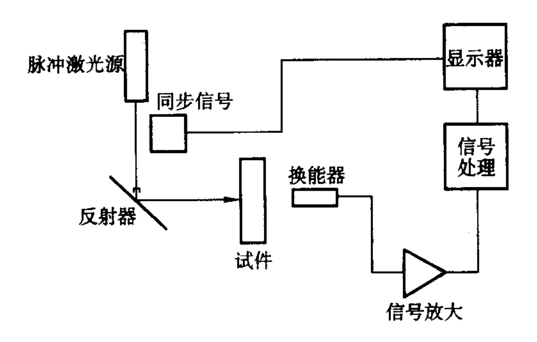
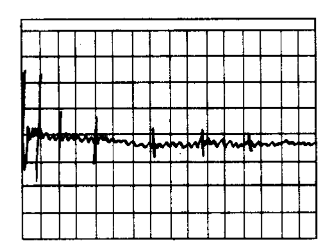
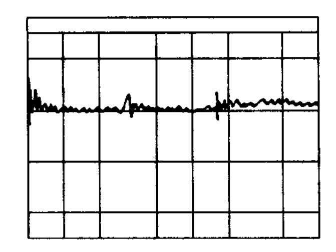
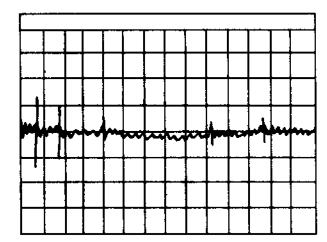
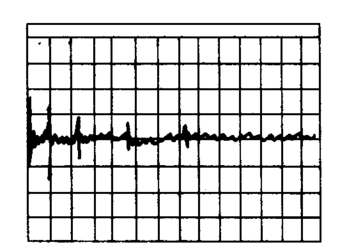


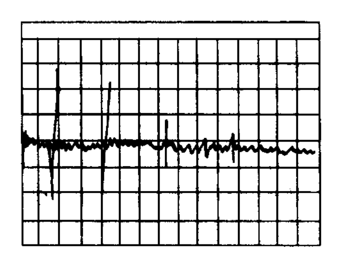
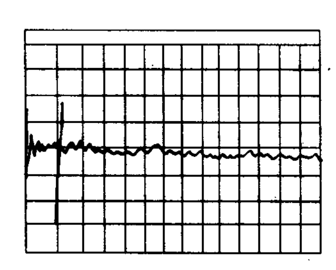
图 8.7-16 激光超声装置示意图

(a) 厚度为 1mm

(b) 厚度为 2mm

(c) 厚度为 5mm

图 8.7-17 不同厚度的碳纤维试样的激光超声检测波形

编写：杨晓华（福州大学）



参考文献

1. 李家伟，陈积懋主编．无损检测手册．北京：机械工业出版社，2002
2. 国防科技工业无损检测人员资格鉴定与认证培训教材编委会．渗透检测．北京：机械工业出版社，2004
3. 国防科技工业无损检测人员资格鉴定与认证培训教材编委会．涡流检测．北京：机械工业出版社，2004
4. 国防科技工业无损检测人员资格鉴定与认证培训教材编委会．射线检测．北京：机械工业出版社，2004
5. 国防科技工业无损检测人员资格鉴定与认证培训教材编委会．磁粉检测．北京：机械工业出版社，2004
6. 中国机械工程学会无损检测分会编．射线检测．北京：机械工业出版社，2004
7. 中国机械工程学会无损检测分会编．磁粉检测．北京：机械工业出版社，2004
8. 王仲生主编，万小朋副主编．无损检测诊断现场实用技术．北京：机械工业出版社，2002





第9篇

X射线衍射分析

主 编 漆 璿 蒋建中

编 写 漆 璿 蒋建中

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第 1 章　X 射线衍射原理和方法

1　X 射线及其与物质的相互作用

1.1　X 射线的产生及 X 射线谱

X 射线是一种波长介于紫外线和 γ 射线之间的电磁波，其波长范围约 0.001 ~ 10 nm（nm 纳米，1 nm = 10^{-9} m），用于衍射分析的 X 射线波长与晶体的点阵常数同数量级，通常为 0.05 ~ 0.25 nm。X 射线是德国物理学家伦琴（W.C.Röntgen）1895 年在研究阴极射线时发现的，由于当时未能确定其本质，故称 X 射线，为纪念发现者，亦称伦琴射线。

通常获得 X 射线是利用一种类似热阴极二极管的装置，用一定材料制造的阳极（称为靶）和阴极（灯丝）密封在一管壳内（固定密封或可拆式旋转靶），在阳极和阴极间加以直流高压 U（约数千伏 ~ 数十千伏），阴极通电加热，所产生的大量热电子 e 在高压电场作用下飞向阳极，在它们与阳极碰撞的瞬间即产生 X 射线（见图 9.1-3）。用这种方式产生的 X 射线中包含两种类型的波谱，连续 X 射线谱和标识 X 射线谱（亦称特征 X 射线谱）。

1）连续 X 射线谱　当管电压 U 较低时，光谱如图 9.1-1 所示，波长由一短波限（λ_{SWL}）向长波方向伸展，强度在 λ_m 处有一最大值。λ_{SWL} 和 λ_m 只决定于管电压 U，管电压提高，λ_{SWL} 和 λ_m 降低，全谱强度提高。管电流 i 及靶材的原子序 z 只影响光谱的强度，i、z 提高，全谱强度提高。

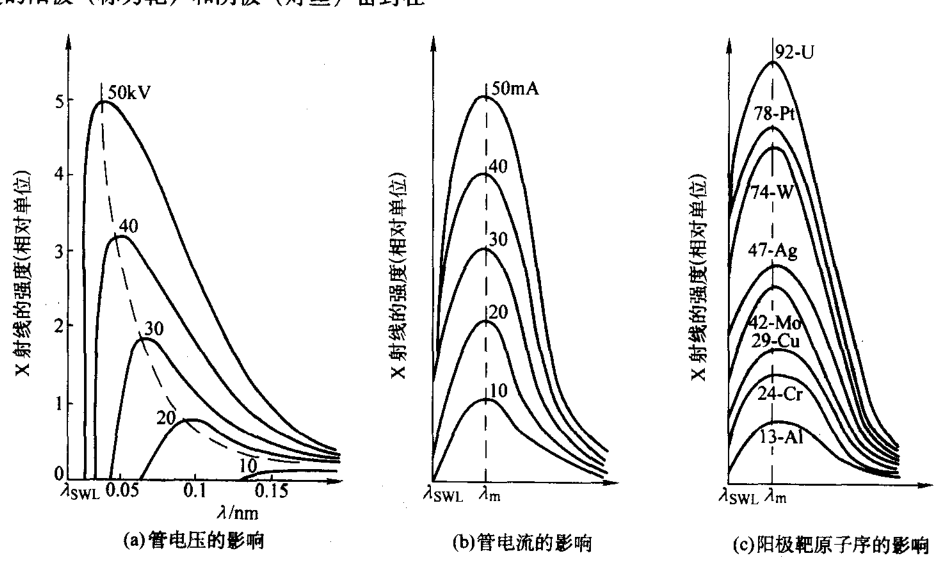


图 9.1-1　连续 X 射线谱及其影响因素

2）标识 X 射线谱　当管电压 U 增高到与阳极靶材相应的一特定值 U_K（K 激发电压）时，在连续谱的某些特定的波长位置上，会出现一系列强度很高，波长范围很窄的线状光谱（见图 9.1-2），其波长只决定于阳极靶的原子序 z，原子序越大，其特征谱波长越短，U、i 的提高仅增强其强度。各元素的特征谱均包含各自的 $K_{\alpha1}$ $K_{\alpha2}$ 及 K_β 等谱线（其他如 L 系、M 系等谱线一般强度很低，这里不予考虑）。

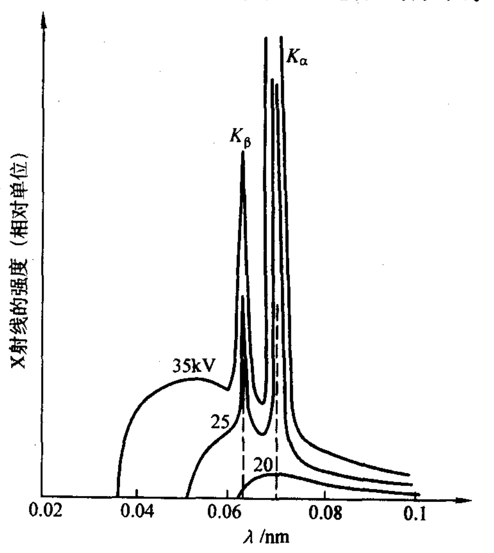


图 9.1-2　标识 X 射线谱

在进行 X 射线衍射分析时大多需要使用具有单一波长的 X 射线，这可通过应用适当的滤波片或晶体单色器得到，各种靶材的 X 光管配用的滤波片列于表 9.1-1，若用单色器则应根据靶材调整各项参数。

表 9.1-1　几种常用 X 射线管及其相配用的滤波片各参数

阳极靶				滤波片				I/I_0 (K_α)
元素	Z	λ_{K_α}/0.1 nm	λ_{K_β}/0.1 nm	元素	Z	λ_K/0.1 nm	厚度/mm	
Cr	24	2.291 00	2.084 87	V	23	2.269 1	0.016	0.5
Fe	26	1.937 355	1.756 61	Mn	25	1.896 43	0.016	0.46
Co	27	1.790 260	1.620 79	Fe	26	1.743 46	0.018	0.44
Ni	28	1.659 189	1.500 135	Co	27	1.608 15	0.018	0.53
Cu	29	1.541 838	1.392 218	Ni	28	1.488 07	0.021	0.40
Mo	42	0.710 730	0.632 288	Zr	40	0.688 83	0.108	0.31

注：滤波后 $I_{K_\beta}/I_{K_\alpha} \approx 1/600$；0.1 nm = 1Å，$\lambda_{K_\alpha} = \frac{2\lambda_{K_{\alpha1}} + \lambda_{K_{\alpha2}}}{3}$

1.2 X射线与物质的相互作用

X射线在发现之初是以其虽不可见但有很强的穿透力而被应用于医疗和工程，然而在它与物质的相互作用被充分认识后，其价值得到更为深广的发挥。图9.1-3是X射线与物质相互作用的示意图。由图可见X射线照射到物质后，有三部分效应：

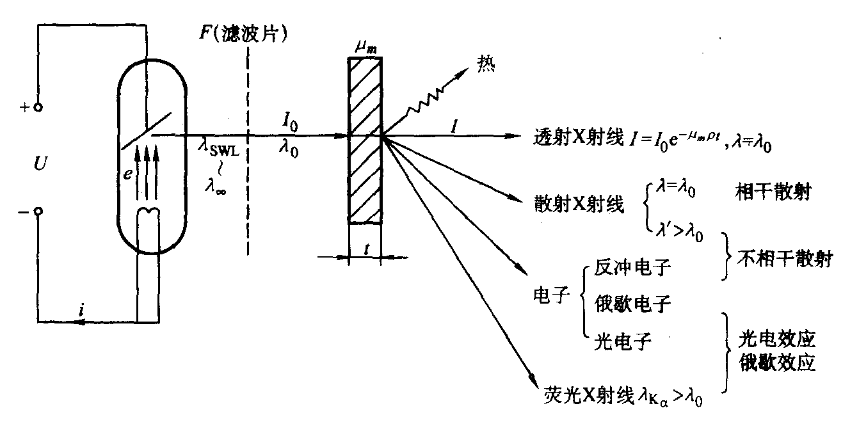


图9.1-3 X射线与物质的相互作用

1.2.1 穿透和吸收

强度 I_0 的入射X射线经厚度 t 的均匀物质后，在原入射方向上保持原波长，但其强度衰减为 I：

$$I=I_0e^{-\mu_l t} \text{或} \frac{I}{I_0}=e^{-\mu_l t} \tag{9.1-1}$$

I/I_0 称透射系数。μ_l 是物质的线吸收系数，它决定于物质本身的性质和单位体积内的物质量（密度），所以它对于同一物质也不是一个常量。为表达物质本质的吸收特性，提出了质量吸收系数 μ_m 的概念，即：

$$\mu_m=\mu_l/\rho \tag{9.1-2}$$

式中，ρ 是吸收体的密度，g/cm^3。将式（9.1-2）代入（9.1-1）得：

$$\frac{I}{I_0}=e^{-\mu_m\rho t}=e^{\mu_m m} \tag{9.1-3}$$

$m=\rho t$ 是单位面积厚度为 t 的体积中的物质量。质量吸收系数 μ_m 的物理意义为X射线通过单位面积上单位质量物质后强度的相对衰减量。若吸收体是多元素的混合物、固溶体或化合物时，其质量吸收系数仅决定于各组元的 μ_{mi} 及其质量分数 w_i，即：

$$\mu_m=\sum_{i=1}^{n}\mu_{mi}w_i \quad (n\text{是吸收体中的组元数}) \tag{9.1-4}$$

元素的质量吸收系数决定于其原子序 z 和入射的X射线波长 λ，此关系的经验公式为：

$$\mu_m=K\lambda^3z^3 \tag{9.1-5}$$

式中，K 是常数。上式表明，元素的原子序数越大，对X射线的吸收越强；X射线的波长越短，对物质的穿透能力越大。图9.1-4是在 z 一定的条件下，质量吸收系数随入射波长变化的示意图。图示表明，随入射波长的减小，μ_m 并非单调的降低，而是在某些特定波长位置上突然升高，此波长称该物质的吸收限（或吸收阶）λ_K、λ_L……等。这种吸收系数曲线表明物质的吸收特性，称吸收谱，吸收谱的存在暴露了吸收的本质。理论和实验都证明，吸收限的出现是由于具有足够短的波长的入射线使被照物质电离，产生光电子，同时激发其特征谱发射，致使吸收系数陡增，称为真吸收（属光电效应）。所激发的被照物质的特征谱称荧光X射线或二次X射线。它们射向四面八方，无一定的方向。荧光X射线在衍射分析中构成衍射谱背底的一部分，是要尽量避免的，但它的波长是被照物质的标志，因而成为荧光化学分析的基础。虽然吸收谱已非衍射的范畴，但它在非晶材料结构研究上有特殊的应用，将在第9章中介绍。

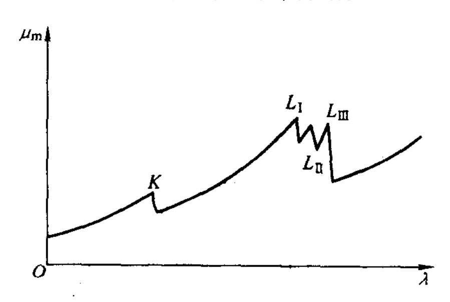


图9.1-4 质量吸收系数随入射波长的变化（吸收谱）

1.2.2 散射

X射线穿过物质后强度衰减，除消耗于光电效应和热效应外，还有一部分是偏离了原来的方向，即发生了散射。在散射波中有波长与原波长相同的相干散射和波长变长的不相干散射。

（1）相干散射（亦称经典散射）

入射X射线的交变电场使被照物质的电子发生受迫振动，成为一个电磁波的发射源，向周围辐射与入射X射线波长相同的辐射，因为各电子散射的射线波长相同，在空间相遇时会相互干涉，故称相干散射。汤姆孙用经典方法研究了此现象，推导出表明相干散射强度的汤姆孙散射公式。当入射线为非偏振时，由一个电子（e）在距离为 R 处（P 点）产生的相干散射强度 I_e 为：

$$I_e=\frac{I_0}{R^2}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\times\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \tag{9.1-6}$$

式中，I_0 为入射线强度；$\mu_0=4\pi\times10^{-7}mkgC^{-2}$；$e$ 为电子电荷；m 为电子质量；2θ 为散射方向与入射方向的夹角。公式中 $\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\times\left(\frac{e^2}{m}\right)^2$ 为一常数，称电子散射因子 f_e，它是一个很小的数（$f_e=7.94\times10^{-30}m^2$），说明一个电子的相干散射强度是很弱的，$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2}$ 称偏振因子，表明当入射线非偏振时，相干散射线的强度随 2θ 变化，是偏振的。相干散射虽然只占入射能量的极小部分，但由于它的相干特性而成为X射线衍射分析的基础。

晶体结构的特点是原子在空间规则排列，可将原子视为一个个分立的散射源。一个原子的散射振幅是原子中所有电



子散射的合成振幅，一个原子的相干散射强度 I_a 为：

$$I_a = f^2 I_e \tag{9.1-7}$$

式中，f 为原子散射因子，它决定于原子中电子的分布以及散射波的波长和方向。当 $\theta = 0$，即沿入射方向，$f = z$，z 为散射物质的原子序；当 $\theta > 0$，即散射方向偏离入射方向，$f < z$，这是各电子的散射波相互干涉相消的结果。由量子力学计算的原子散射因子记为 f_0，可根据散射原子及 $\sin\theta/\lambda$ 在相关文献中查找。实际的有效原子散射因子与计算值相差一修正量，即发生反常散射现象。有效原子散射因子 $f_{有效}$ 为：

$$f_{有效} = f_0 + f' + if'' \tag{9.1-8}$$

虚数项 if'' 通常忽略不计，f' 项可参见有关文献 。对给定的散射体和波长，f' 与散射角无关。

(2) 不相干散射（康普顿散射，量子散射）

在偏离原射束方向上，不仅有与原射线波长（λ）相同的相干散射波，还有波长变长的不相干散射波。不相干散射波波长变化量 $\Delta\lambda$ 为：

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = 0.002\,43(1 - \cos 2\theta) = 0.004\,86\sin^2\theta \tag{9.1-9}$$

不相干散射的波长与入射波不同，且随散射方向变化，故不发生衍射，在衍射分析中形成背底。

2 布拉格方程及衍射线的强度

X 射线照射到物体上，各原子所产生的相干散射在空间相遇将相互消长而发生衍射，衍射线的方向、强度和线形包含了大量的物质结构信息。衍射线的方向决定于晶体的点阵类型、点阵常数、晶面指数以及 X 射线波长；衍射线的强度除与上述因素有关外，还决定于构成晶体各元素的性质及原子在晶胞中的位置；衍射线的线形则反映了晶体内部的缺陷。

2.1 布拉格方程

1912 年在劳厄指导下完成了第一次 X 射线衍射实验，以晶体作为光栅证实了 X 射线的波动性和晶体结构的周期规律性，他们还推导了表达晶体衍射条件的劳厄方程。1913 年布拉格父子完成了类似的实验，并推导了更实用的衍射方程式——布拉格方程。在布拉格的推导中，视晶体由一系列平行晶面组成，将 X 射线被原子散射类同于被晶面“反射”来处理，讨论一定波长的 X 射线照射到晶面上后，在与入射角相等的反射角方向上得到加强干涉的条件。布拉格方程的推导是在一些合理假设下进行的：

1) 晶体是理想完整的，不考虑缺陷和热振动；
2) 忽略 X 射线通过界面时的折射；
3) 透入晶体内的 X 射线只经一个原子的散射；
4) 入射线是波长一定的平行光。从光源到晶体表面的距离以及晶体表面到探测器的距离相对于 X 射线的波长和晶体的点阵常数是无穷大；被照射的晶体的体积也是无穷大。

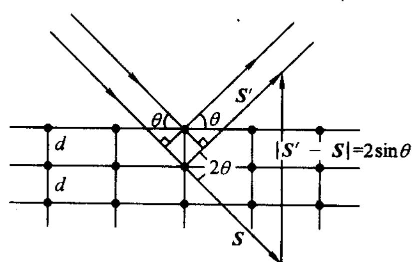


图 9.1-5 推导布拉格方程的示意图

图 9.1-5 是推导布拉格方程的示意图。波长为 λ 的 X 射线以入射角 θ 照射到相邻晶面的原子上，晶面间距为 d，在与入射角相等的反射方向上二者相互加强的条件为：

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{9.1-10}$$

式（9.1-10）即为布拉格方程，其中 n 为衍射级数。为更便于解释衍射现象，提出了干涉面的概念，将常用的布拉格方程的形式变为：

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{9.1-11}$$

式中，$d_{hkl} = \left(\dfrac{d}{n}\right)$，它是干涉面 hkl 的面间距。也就是任何一组晶面的 n 级衍射都有一组干涉面的一级衍射与其对应。干涉面指数记为（hkl），但三个数字可能有公因子，如干涉面（222）、（422）的衍射分别是（111）、（211）面的 2 级衍射。建立干涉面的概念后，习惯上仍称其为晶面。

发生衍射时，入射线、衍射线和衍射面法线在同一平面内，此平面称衍射方向平面。从布拉格方程可以看出，只有在 $\lambda \leqslant 2d$ 时，才能发生衍射，也就是说 X 射线的波长应与发生衍射晶体的点阵常数有相近的数量级，λ 太小则因衍射角过小而无法分辨。

2.2 倒易点阵的概念及晶体衍射花样的特点

2.2.1 倒易点阵的概念及爱瓦尔德图解法

为说明晶体衍射花样的特点，引入倒易点阵的概念。倒易点阵是从正点阵导出的虚点阵，若正点阵 L 的点阵常数为 $\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$、α、β、γ，倒易点阵 L^* 的点阵常数为 $\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$、α^*、β^*、γ^*，则倒易点阵的定义式如下：

$$\boldsymbol{a}^* = \frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{V} \quad \boldsymbol{b}^* = \frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{V} \quad \boldsymbol{c}^* = \frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{V} \tag{9.1-12}$$

式中，V 为正点阵单位晶胞的体积。由此定义式可知倒易点阵的性质：

$$\boldsymbol{g}_{hkl} \perp (hkl)$$
$$\boldsymbol{g}_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{9.1-13}$$

式中，$\boldsymbol{g}_{hkl}$ 为倒易矢量，$\boldsymbol{g}_{hkl} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$，由倒易原点指向倒易点 hkl。上式表明，倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hkl}$ 垂直于正点阵的（hkl）面，该矢量的长度等于（hkl）面的面间距 d_{hkl} 的倒数。这是倒易点阵的非常重要的性质，它用倒易空间中的一个倒易点及其相应的倒易矢量代表了正空间由无穷多平行晶面构成的晶面组。当 X 射线进入倒易空间，就成为长度为 $1/\lambda$、沿入射方向指向倒易原点的矢量。这样，晶体对射线的衍射，演变成矢量间的运算，这对解决衍射问题（包括 X 射线、电子及中子衍射）极为有利。下式即为倒易空间的衍射方程式：

$$\frac{\boldsymbol{S}' - \boldsymbol{S}}{\lambda} = \boldsymbol{g}_{hkl} \tag{9.1-14}$$

式中，$\boldsymbol{S}$ 和 $\boldsymbol{S}'$ 分别为入射和衍射方向上的单位矢量（在电子显微分析中将 $\boldsymbol{S}'/\lambda$ 和 $\boldsymbol{S}/\lambda$ 记为 $\boldsymbol{k}'$ 和 $\boldsymbol{k}$）。图 9.1-5 表明，$|\boldsymbol{S}' - \boldsymbol{S}| = 2\sin\theta$，将上式两侧取绝对值，不难得出 $2d\sin\theta = \lambda$，说明它与布拉格方程是等效的。

衍射条件的矢量表达式引出衍射的图解方法——爱瓦尔德图解法。如图 9.1-6a 所示，入射矢量的端点指向倒易原点 O^*，在入射方向上的 C 点是反射球心，反射球半径为 $1/\lambda$，球面过 O^*，$O^*C = \boldsymbol{S}/\lambda$，若某倒易点 hkl 落在反射球面上，由反射球心 C 指向该点的矢量 $\boldsymbol{S}'/\lambda$ 必满足式（9.1-14），即（$\boldsymbol{S}'/\lambda$）－（$\boldsymbol{S}/\lambda$）＝ $\boldsymbol{g}_{hkl}$。爱瓦尔德图解法的含义是，被照晶体对应其倒易点阵，入射线对应反射球，反射球面通过倒易原点，凡倒易点落在反射球面上的干涉面均可能发生衍射，衍射线的方向由反射球心指向该倒易点，$\boldsymbol{S}$ 与 $\boldsymbol{S}'$ 间的夹角即为衍射角 2θ。以 O^* 为球心，$2/\lambda$ 为半径的球称极限球，凡倒易点处于极限球内的晶面，都有可能在晶体旋转过

程中因倒易点与反射球相遇而发生衍射（见图9.1-6b）。

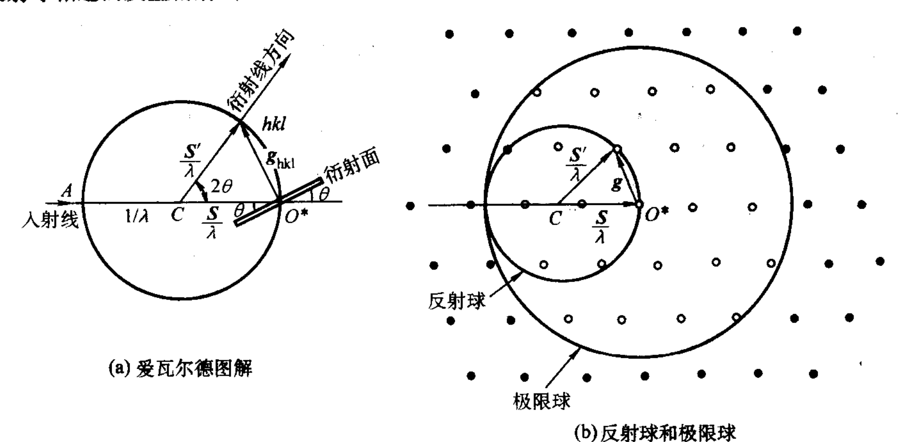


图9.1-6　爱瓦尔德图解法

2.2.2　晶体衍射花样的特点

1）单晶体的衍射花样　单晶体的倒易点阵是在空间规则排列的阵点，它具有与相应正点阵相同的晶系，当有射线入射时，与反射球相遇的倒易点满足衍射条件，若垂直于入射线放置感光底片，将得到规则排列的衍射斑点（单晶体衍射花样的形成详见第8章）。

2）多晶体的衍射花样　多晶体由无数取向不同的晶粒组成，同族晶面｛hkl｝的倒易点铺满在以 O^* 为球心、以 $1/d_{hkl}$ 为半径的倒易球面上，故多晶体的倒易点阵是由一系列不同半径的同心球面构成，显然，面间距越大，倒易球越小。当单色X射线入射时，其反射球将与这些倒易球面分别相交形成一个个对应不同晶面族的同心圆，衍射线从反射球心指向这些圆周，形成以入射线为轴、不同半顶角（2θ）的衍射锥，衍射锥与垂直于入射线的底片相遇，得到同心圆形的衍射环，亦称德拜环，若用围绕试样的条带形底片接收衍射线，得到一系列衍射弧段；若用绕试样扫描的计数管接受衍射信号，则得一系列衍射谱线，如图9.1-7所示。

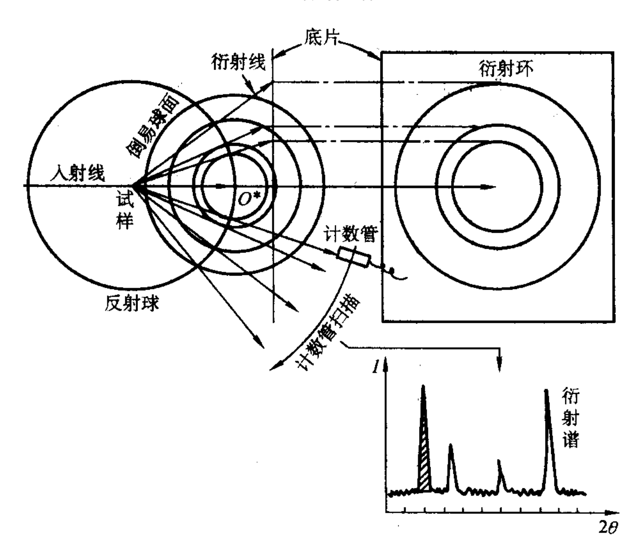


图9.1-7　多晶体衍射花样的形成

2.3　衍射线的强度

多晶体某｛hkl｝衍射线的强度其出发点是X射线衍射的运动学理论，即不考虑入射线和散射线的相互干涉以及散射波的再散射现象。研究的对象是理想的多晶体，无晶粒粗大，无择优取向，衍射环均匀连续。在此条件下，单位长度衍射环的累积强度 $I_{积}$（图9.1-7中影线部分）由下式计算：

$$I_{积}=\frac{I_0}{32\pi R}\left(\frac{\mu_0}{4\pi}\right)^2\times\left(\frac{e^2}{m}\right)^2\lambda^3M^2|F|^2e^{-2D}L_PPA(\theta)V \tag{9.1-15}$$

在同一衍射谱中，λ^3 以前各项均相同，则各衍射线的相对强度可表达为：

$$I_{相对}=M^2|F|^2e^{-2D}L_PA(\theta)\ V \tag{9.1-16}$$

（1）单位体积的晶胞数 M

$M=1/v$，v 是单位晶胞的体积，如对立方晶体，$v=a^3$。

（2）结构因子 $|F|^2$

这是一个非常重要的因子，它不仅决定衍射强度的大小，还决定衍射是否出现。结构因子来源于一个晶胞的散射振幅 F，它是一个晶胞的散射振幅与一个电子的散射振幅之比，表达式为：

$$F=\sum_{j=1}^{n}f_j\exp2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j) \tag{9.1-17}$$

其三角函数形式：

$$F=\sum_{j=1}^{n}f_j[\cos2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)+i\sin2\pi(hx_j+ky_j+lz_j)] \tag{9.1-18}$$

式中 n 是晶胞中的原子数，$j=1$、2、3、…n。x_j、y_j、z_j 是第 j 个原子在晶胞中的坐标（以点阵常数为单位）。结构因子是结构振幅的平方：

$$|F|^2=FF^*=\sum_{j=1}^{n}f_j\exp2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)\cdot\sum_{k=1}^{n}f_k\exp2\pi i(hx_k+ky_k+lz_k) \tag{9.1-19}$$

F^* 是 F 的共轭复数。下面列举几种类型点阵的结构因子的计算：

1）简单点阵（P）　晶胞中的原子数 $n=1$，坐标为000，原子散射因子 f。由式（9.1-17）得：

$$F=f\exp2\pi i(0)=f$$
$$|F|^2=f^2$$

证明简单点阵的结构因子与 hkl 无关。

2）体心点阵（I）　晶胞中的原子数 $n=2$，坐标000、$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$，原子散射因子 f。

$$F=f\exp2\pi i(0)+f\exp2\pi i\left(\frac{h}{2}+\frac{k}{2}+\frac{l}{2}\right)=f[1+\exp\pi i(h+k+l)]$$

由于 $\exp(i\pi N)=(-1)^N$，N 为任意整数。

当 $h+k+l=$ 偶数，$F=2f$，$|F|^2=4f^2$，

当 $h+k+l=$ 奇数，$F=0$，$|F|^2=0$。

说明在体心点阵中，当 $h+k+l=$ 奇数时，结构因子为零，则衍射强度为零，即衍射不出现，这种现象称点阵系统消光。根据 $h+k+l=$ 奇数，则 $h^2+k^2+l^2=$ 奇数的规律，得出体心点阵有衍射的干涉面指数 m（$=h^2+k^2+l^2$）数列为 2、4、6、8、10、……，对应面指数（110）、（200）、（211）、（220）、（310）、……。

3）面心点阵（F）　晶胞中的原子数 $n=4$，坐标 000、$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$、$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$、$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$。

$$F=f[1+\exp\pi i(h+k)+\exp\pi i(h+l)+\exp\pi i(k+l)]$$

所以，当 h、k、l 全为奇数或全为偶数时，$F=4f$，$|F|^2=16f^2$；

当 h、k、l 中有奇有偶时，$F=0$，$|F|^2=0$。

所以，面心点阵结构的晶体，只有 h、k、l 全奇全偶，即 $m=3$、4、8、11、12、……等时才有衍射，对应的面指数为（111）、（200）、（220）、（311）、（222）、……等。

4）底心点阵（C）　晶胞中的原子数 $n=2$，坐标 000、$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$。

$$F=f[1+\exp\pi i(h+k)]$$

当 h、k 全奇全偶，$F=2f$，$|F^2|=4f^2$；

当 h、k 一奇一偶时，$F=0$，$|F|^2=0$。可见其点阵系统消光与 l 无关。

5）NaCl 结构　NaCl 具有面心立方点阵，但包含两种元素，原子散射因子分别为 f_{Na}、f_{Cl}，其坐标为：

Na　000、$\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$、$\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$、$0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$；

Cl　$\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$、$00\frac{1}{2}$、$0\frac{1}{2}0$、$\frac{1}{2}00$。

$$F=[1+\exp\pi i(h+k)+\exp\pi i(h+l)+\exp\pi i(k+l)][f_{Na}+f_{Cl}\exp\pi i(h+k+l)]$$

当 h、k、l 中奇偶混杂时，$F=0$，$|F|^2=0$；

当 h、k、l 全为偶数时，$F=4(f_{Na}+f_{Cl})$，$|F|^2=16(f_{Na}+f_{Cl})^2$；

当 h、k、l 全为奇数时，$F=4(f_{Na}-f_{Cl})$，$|F|^2=16(f_{Na}-f_{Cl})^2$。

不难看出，由于结构中存在异类原子，可能使某些晶面的衍射强度减弱而并不消失，这也属于结构系统消光。

由于存在结构消光现象，即只有 $|F|^2\neq0$ 的倒易点与反射球相交才能发生衍射，故发生衍射的充要条件为：

① 衍射线的波长、它与晶面的夹角及面间距的关系符合布拉格方程；

② 该晶面的结构因子 $|F_{hkl}|^2\neq0$。

（3）温度因子 e^{-2D}

实际晶体中的原子总是处于不停的热振动中，其振幅随温度升高而增大。原子相对于正常结点位置的偏移使衍射强度下降，背底升高。为此，计算衍射强度时需引入一个小于 1 的温度因子 e^{-2D}，D 决定于 $\bar{u}$ 及散射角 2θ，$\bar{u}$ 是原子在垂直于衍射面方向上的均方根位移。由固体物理学推得：

$$D=2\pi^2\left(\frac{\bar{u}}{d}\right)^2=8\pi^2\bar{u}^2\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2=B\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \tag{9.1-20}$$

D 或 B 的计算是困难的，德拜（P.Debye）给出了适用于立方晶体物质的近似表达式：

$$B=\frac{6h^2T}{m_a k\Theta^2}\left[\Phi(x)+\frac{x}{4}\right] \tag{9.1-21}$$

式中，h 为普朗克常数；k 为玻耳兹曼常数；m_a（$=A/N$）为振动原子的质量（A 为原子质量，g，N 为阿弗伽德罗数），Θ 为德拜特征温度，K；$x=\Theta/T$；T 为测量温度，K；$\Phi(x)$ 为德拜函数。各常数见有关文献。将各物理常数代入 B 的系数得：

$$\frac{6h^2T}{m_a k\Theta^2}=\frac{1.15\times10^4T}{A\cdot\Theta^2} \tag{9.1-22}$$

（4）角度因子（劳伦茨-偏振因子）L_P。

由强度公式推导过程中所有包含角度的因子组合而成，其表达式为：

$$L_P=\frac{1+\cos^22\theta}{\sin^2\theta\cos\theta} \tag{9.1-23}$$

（5）多重性因子 P

P 是多晶体 $\{hkl\}$ 晶面族中的等同晶面组数，各等同晶面组的衍射强度相互叠加，使强度倍增。各晶系不同 hkl 的多重性因子见有关文献 。

（6）吸收因子 $A(\theta)$

在德拜照相法中，X 射线在试样内经历的路程随衍射角的增大而减小，伴随吸收因子的增加，然而其计算困难，幸运的是吸收因子与温度因子随衍射角的变化方向相反，在比较 θ 值相近的线条的强度时，可将这两者的效应略去；而用衍射仪法测定强度时，在对称衍射的条件下，其吸收因子是常数，与试样的线吸收系数成反比，即：

$$A(\theta)\propto\frac{1}{\mu_1} \tag{9.1-24}$$

可见，在衍射仪法中用对称衍射的方法（即入射线和衍射线对称分立于试样表面法线两侧）时，其吸收因子与衍射角无关，故被照物质中第 J 相 i 衍射线的相对累积强度 I_{iJ} 可记为：

$$I_{iJ}=M^2|F|^2e^{-2D}L_PP\frac{V_J}{\mu_1} \tag{9.1-25}$$

V_J 是 J 相在物质中的体积分数。此式是物相定量计算的基础。

3　X 射线源及探测方法

3.1　X 射线源

3.1.1　X 射线管

目前应用最普遍的 X 射线管有封闭式和可拆式两大类。

图 9.1-8 是封闭式 X 射线管的构造示意图。它实际上是一只特殊的高压二极管，在玻璃（或陶瓷）－金属管壳内密封有钨丝阴极和嵌有一定材料靶面的阳极靶体。阴极在通电加热后发射热电子，靶体表面嵌入高纯度的高熔点金属，以便能发射特定波长的特征谱，常用的阳极靶面材料有：Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、W、Ag 等，因热电子撞击靶面时，约 99% 的能量转变为热，故纯铜靶体内需通水冷却。靶面上被电子轰击的部位是一矩形的焦斑，一般从与靶面成 6°左右的方向取光，若从矩形长边方向取光，得线状截面的光束，称线焦点，若从短边方向取光，得近于正方形的光束，称点焦点。线焦点有较高的分辨率，点焦点给予较高的有效强度。X 射线出射的窗口用吸收系数很小的铍（Be）制成，用于晶体分析的 X 射线管常有四个窗口，点、线焦点各二。封闭管设备简单，启动快，操作简便，但功率较低，多在 3 kW 以下，对微量、薄膜等的分析往往显得力不从心，故发展了可拆式的旋转阳极 X 射线管。

旋转阳极 X 射线管，其阳极靶体作成扁圆柱形或圆盘形，圆柱面上嵌以一定的靶面材料，靶体以每分钟数千转的速度旋转，靶面受电子束轰击的部位随时改变，大大改善了靶的散热条件，使功率得以大幅度的提高（见图 9.1-9）。目前，旋转阳极 X 射线管的功率已有 12、18、30、90 kW 甚至更高。旋转靶的困难在于转动部位的真空密封问题，同时也

增加了设备和操作的复杂性，但它扩展了X衍射在微量、薄膜、高低温分析等领域中的应用。

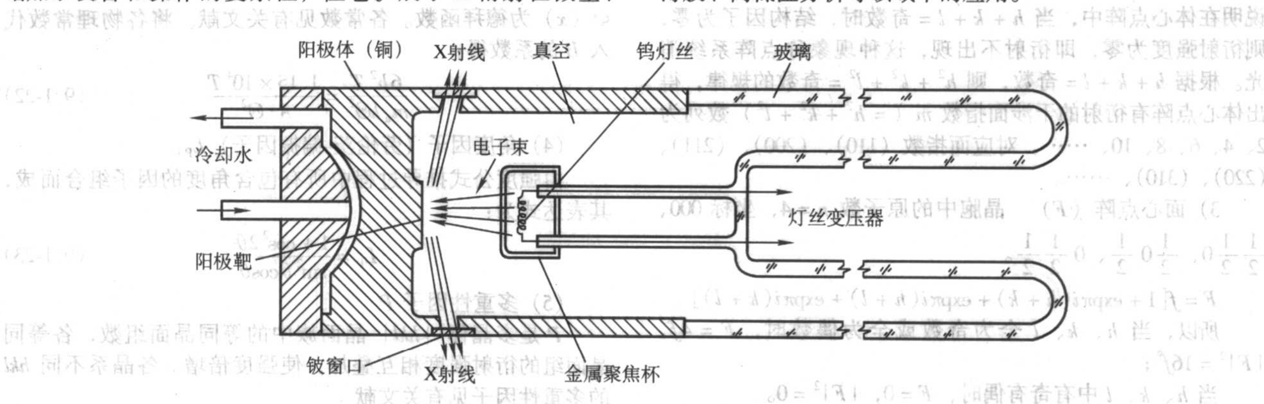


图 9.1-8 封闭式X射线管的构造示意图

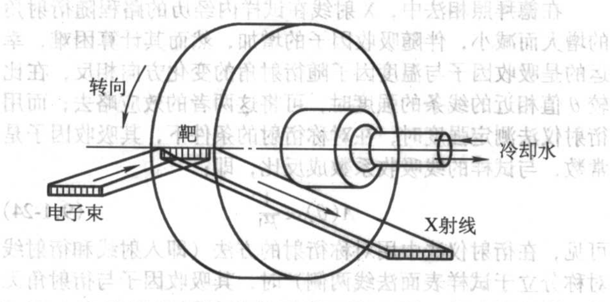


图 9.1-9 旋转阳极示意图

"同步辐射"是一种先进的辐射源，它利用电子在回旋加速器中运动时发射电磁波的原理获得X射线，这种辐射非常稳定，有宽广的波长范围，极高的强度和准直性，是更为理想的X射线源，对此将在本篇第9章介绍。

3.1.2 平行光束和细聚焦光源

薄膜以及单晶体等的研究往往需要平行光束作为光源，而一般的X射线管产生的是发散光束，需用一系列狭缝系统减少其发散度，但这必然损失强度。Goebel镜技术利用弯曲成抛物面的多层晶体膜，将发散的X光束会聚成平行光束，在衍射光路上Goebel镜又将平行的衍射光束聚集在探测器上，有效地提高了强度和衍射谱的质量（见图9.1-10），是一种较好的平行光束光源。

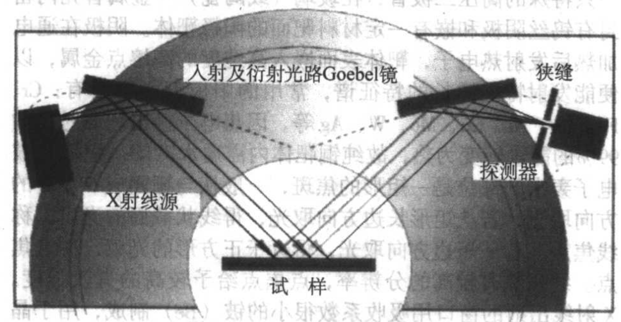


图 9.1-10 Goebel镜示意图

为提高衍射分析的分辨率和精确度，需要细小的光束，这就要用一套静电透镜或电磁透镜，使电子束高度聚焦，缩小焦斑，焦点尺寸自几个微米到几十个微米，比功率可提高到10 kW/mm²。

3.2 X射线衍射的试验方法

3.2.1 照相法

用照相底片来记录衍射线虽然古老但仍不失其应用价值。常用的有适于多晶的德拜-谢乐法和聚焦法以及适于单晶的劳厄法。

1）德拜-谢乐法　图9.1-11是此法的示意图，试样为细圆柱状多晶体，X射线照射其上产生一系列衍射锥，条带状底片环绕试样放置，衍射锥与底片相遇，得一系列衍射环，底片展开后如图9.1-12所示。根据弧段间的距离 S 及相机半径 R 就可计算相应的衍射角。底片放置方式有正装、倒装和不对称装法，它们计算衍射角的公式附于图上。

德拜法所需试样量少，记录的衍射角范围大，衍射环的形貌能直接反映晶体内部组织的一些特点，如亚晶尺寸、晶粒大小、择优取向等，衍射线位可达到相当的高的测量精度，且误差分析简单、易于消除；缺点是衍射强度低，需要较长的曝光时间，操作繁复且不易利用计算机调控和处理数据。

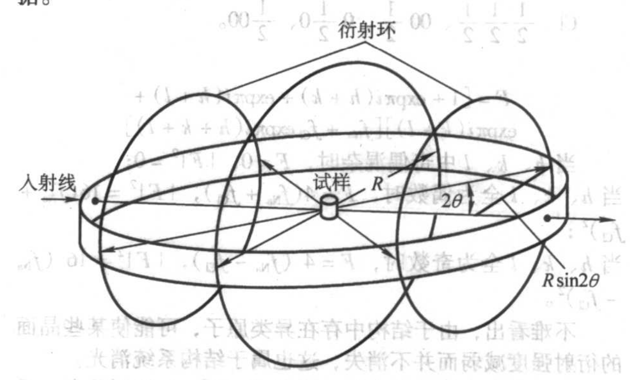


图 9.1-11 德拜-谢乐法示意图

2）聚焦法　如图9.1-13所示，此法是将具有一定发散度的单色X射线照射到圆弧形的多晶试样表面，由各{*hkl*}晶面族产生的衍射束分别聚焦在底片不同部位，试样表面和底片处于同一聚焦圆上，图9.1-13为其原理图。利用聚焦原理的相机称聚焦相机或塞曼-巴林相机。其衍射角按下式计算：

$$4\theta_i = \frac{SABN + NF_i}{R} \tag{9.1-26}$$

式中，S 为X射线的入射狭缝位置；AB 为试样窗口弧长；N 为底片的起点；F_i 为底片上第 i 根衍射线的位置；R 为聚焦圆半径（即相机半径）。

聚焦法的优点是：入射线强度高，试样被照射面积大，衍射线聚焦，均使衍射强度高而缩短了曝光时间；在相机半径相同的条件下，聚焦法的衍射线条分辨本领高于德拜法。其缺点是衍射角范围小，背射聚焦相机的衍射角（2θ）范围约92°～166°，适用于点阵常数的精确测定，需测全谱，则要同时采用透射聚焦相机。



3）针孔法　劳厄的著名实验就用此法进行。X 射线通过针孔光阑照射到试样上，用平板底片接收衍射线。试样置于光源与底片之间为透射法，底片置于光源和试样之间为背射法（见图 9.1-14）。它们分别接收低、高角度的衍射线。

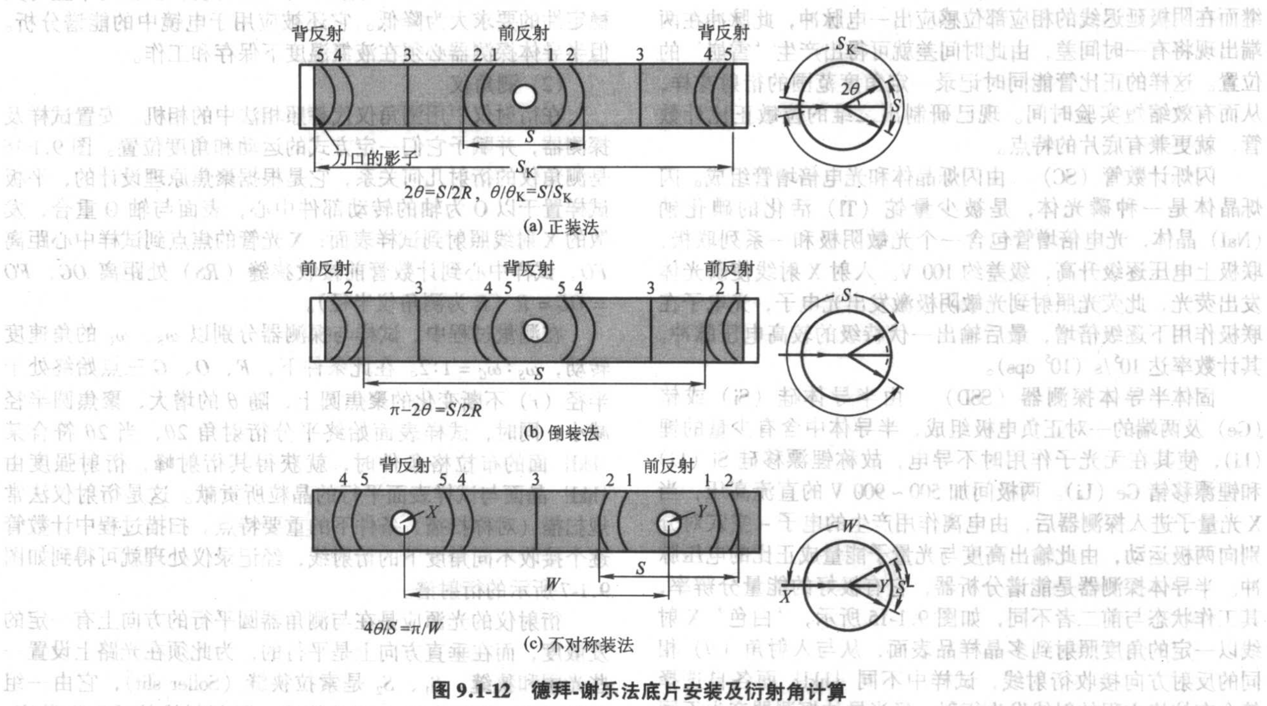


图 9.1-12　德拜-谢乐法底片安装及衍射角计算

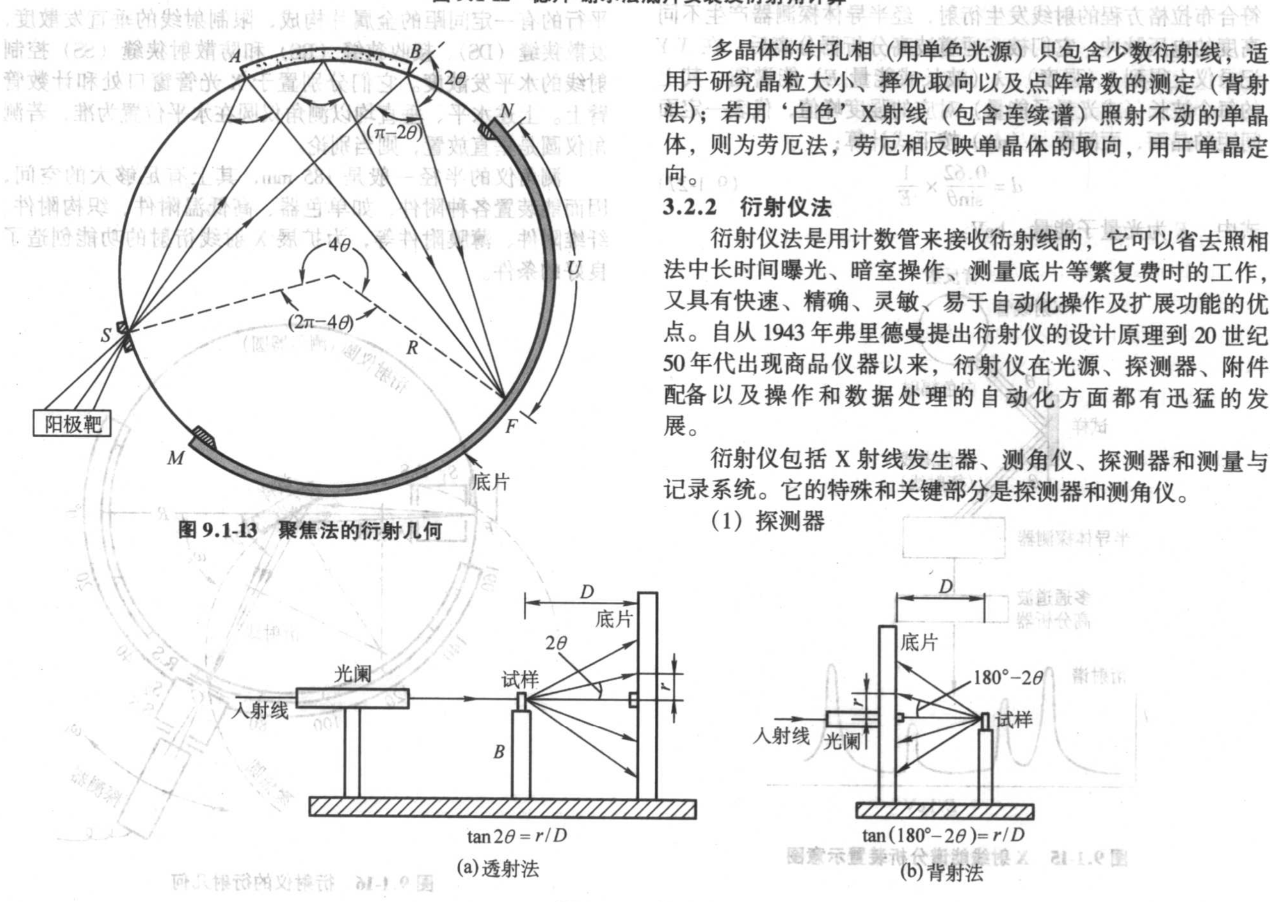


图 9.1-13　聚焦法的衍射几何

多晶体的针孔相（用单色光源）只包含少数衍射线，适用于研究晶粒大小、择优取向以及点阵常数的测定（背射法）；若用'白色'X 射线（包含连续谱）照射不动的单晶体，则为劳厄法，劳厄相反映单晶体的取向，用于单晶定向。

3.2.2　衍射仪法

衍射仪法是用计数管来接收衍射线的，它可以省去照相法中长时间曝光、暗室操作、测量底片等繁复费时的工作，又具有快速、精确、灵敏、易于自动化操作及扩展功能的优点。自从 1943 年弗里德曼提出衍射仪的设计原理到 20 世纪 50 年代出现商品仪器以来，衍射仪在光源、探测器、附件配备以及操作和数据处理的自动化方面都有迅猛的发展。

衍射仪包括 X 射线发生器、测角仪、探测器和测量与记录系统。它的特殊和关键部分是探测器和测角仪。

（1）探测器

图 9.1-14　针孔法

衍射仪用计数管探测 X 射线，目前常用的有正比计数管、闪烁计数管和固体半导体探测器。各种探测器都是利用 X 射线使物质电离的原理工作的。

正比计数管（PC）　由充气管内密封的圆管状阴极和处于其轴线上的丝状阳极构成，X 射线进入后使其内的惰性气体电离，在阴阳极间的高压作用下，正负离子高速运动，在阳极局部造成电压突降（'雪崩'），而在外电路上产生一毫伏级的电压脉冲，此脉冲的高度正比于入射 X 射线光量子的能量，故得名正比计数管。正比管的另一特点是反映速度快，弛豫时间短，计数率可达 10^6/s（10^6 cps）。

位敏正比计数管（PSPC）　将正比管的阳极做成与入射线垂直的弧形长丝，当 X 射线在阳极某部位形成‘雪崩’，继而在阴极延迟线的相应部位感应出一电脉冲，此脉冲在两端出现将有一时间差，由此时间差就可得出产生‘雪崩’的位置。这样的正比管能同时记录一定角度范围的衍射花样，从而有效缩短实验时间。现已研制出二维的位敏正比计数管，就更兼有底片的特点。

闪烁计数管（SC）　由闪烁晶体和光电倍增管组成。闪烁晶体是一种磷光体，是被少量铊（Tl）活化的碘化钠（NaI）晶体，光电倍增管包含一个光敏阴极和一系列联极，联极上电压逐级升高，级差约 100 V。入射 X 射线使磷光体发出荧光，此荧光照射到光敏阴极激发出光电子，光电子在联极作用下逐级倍增，最后输出一伏特级的较高电压脉冲。其计数率达 10^5/s（10^5 cps）。

固体半导体探测器（SSD）　由半导体硅（Si）或锗（Ge）及两端的一对正负电极组成，半导体中含有少量的锂（Li），使其在无光子作用时不导电，故称锂漂移硅 Si（Li）和锂漂移锗 Ge（Li）。两极间加 500～900 V 的直流高压，当 X 光量子进入探测器后，由电离作用产生的电子－空穴对分别向两极运动，由此输出高度与光量子能量成正比的电压脉冲。半导体探测器是能谱分析器，它有极好的能量分辨率，其工作状态与前二者不同，如图 9.1-15 所示，‘白色’X 射线以一定的角度照射到多晶样品表面，从与入射角（θ）相同的反射方向接收衍射线，试样中不同 {hkl} 面各自选择符合布拉格方程的射线发生衍射，经半导体探测器产生不同高度的电压脉冲，它们被多通道波高分析器分离后，在 X-Y 记录仪上得到 I（强度）-λ（波长或能量 E）能谱图，其上的每个波长（或光量子能量）对应的强度峰值，代表一定面间距的晶面，面间距 d（nm）按下式计算：

$$d = \frac{0.62}{\sin\theta} \times \frac{1}{E} \qquad (9.1\text{-}27)$$

式中，E 为光量子能量，keV。

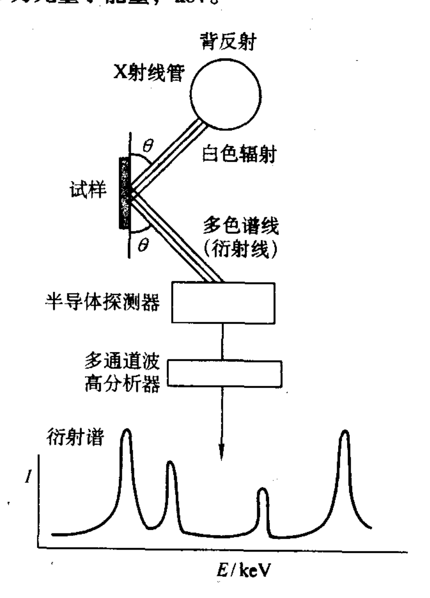


图 9.1-15　X 射线能谱分析装置示意图

采用半导体探测器可在数十秒内同时记录所有的衍射线，测试过程中样品和计数器均无需转动，设备简单且对其稳定性的要求大为降低。它还被应用于电镜中的能谱分析。但半导体探测器必须在液氮温度下保存和工作。

（2）测角仪

在衍射仪中用测角仪代替照相法中的相机，安置试样及探测器，并赋予它们一定方式的运动和角度位置。图 9.1-16 是测角仪的衍射几何关系，它是根据聚焦原理设计的，平板试样置于以 O 为轴的转动部件中心，表面与轴 O 重合，发散的 X 射线照射到试样表面；X 光管的焦点到试样中心距离 FO，试样中心到计数管前接收狭缝（RS）处距离 OG，$FO = OG = R$（R 为测角仪半径）。

在测量过程中，试样与探测器分别以 ω_S、ω_C 的角速度转动，$\omega_S : \omega_C = 1:2$。在此条件下，$F$、$O$、$G$ 三点始终处于半径（r）不断变化的聚焦圆上，随 θ 的增大，聚焦圆半径减小；同时，试样表面始终平分衍射角 2θ，当 2θ 符合某 {hkl} 面的布拉格条件时，就获得其衍射峰，衍射强度由 {hkl} 晶面与试样表面平行的晶粒所贡献。这是衍射仪法常规扫描（对称扫描）条件下的重要特点。扫描过程中计数管逐个接收不同角度下的衍射线，经记录仪处理就可得到如图 9.1-7 所示的衍射谱。

衍射仪的光源应是在与测角器圆平行的方向上有一定的发散度，而在垂直方向上是平行的，为此须在光路上设置一些光阑和狭缝。S_1、S_2 是索拉狭缝（Soller slit），它由一组平行的有一定间距的金属片构成，限制射线的垂直发散度，发散狭缝（DS）、接收狭缝（RS）和防散射狭缝（SS）控制射线的水平发散度。它们分别置于 X 光管窗口处和计数管臂上。上述水平、垂直均以测角仪圆在水平位置为准，若测角仪圆是垂直放置，则当别论。

测角仪的半径一般是 185 mm，其上有足够大的空间，因而能装置各种附件，如单色器、高低温附件、织构附件、纤维附件、薄膜附件等，为扩展 X 射线衍射的功能创造了良好的条件。

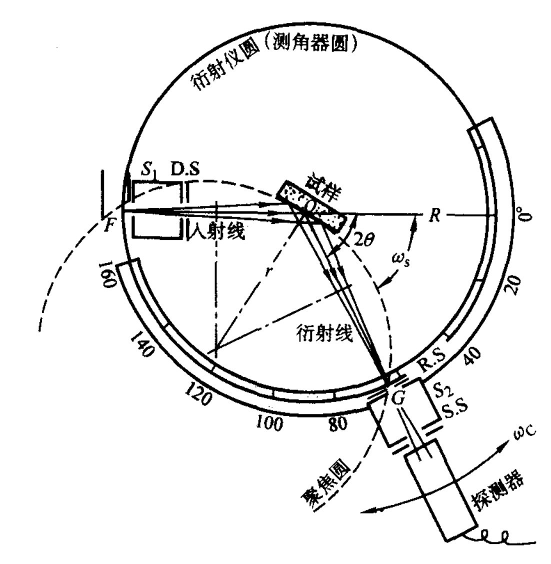


图 9.1-16　衍射仪的衍射几何

编写：漆　璿（上海交通大学）



第 2 章　多晶体物相分析

材料的成分和组织结构是决定其性能的基本因素。材料的成分由各类化学分析手段获知，显微组织形貌通过金相分析揭示，而材料中各物相的结构的确定则需借助于 X 射线衍射分析。X 射线衍射分析不仅能确定材料的物相组成，还可测算它们的相对含量，亦即可完成物相的定性和定量分析。配合高低温附件的应用，还可进行相变的研究。

1　物相定性分析

1.1　基本原理

多晶体衍射花样能很方便地应用于物相的定性。这是因为每种物质都有其特定的晶格类型和晶胞尺寸，晶胞中各原子的位置也是一定的，因而对应有确定的衍射花样。亦即，由衍射花样上各线条的角度位置所计算的晶面间距 d 以及它们的相对强度 I/I_1 是物质的固有特性，即使该物质存在于混合物中也不会改变，所以可以像根据指纹来鉴别人一样用衍射花样来鉴别多晶物质，一旦未知物质衍射花样给出的 d 值和 I/I_1 与已知物质的相符，便可确定其相结构。

1.2　方法

定性相分析的基本方法就是测定待定物质衍射谱上的各 d 以及它们的相对强度 I/I_1，将其与已知结构物质的衍射花样对照。为使此法切实可行，就必须掌握大量已知物相的衍射谱。哈纳瓦尔特（J.D.Hanawalt）等首先进行了这一工作，后来美国材料试验学会等在 1942 年出版了第一组衍射数据卡片（ASTM 卡片），以后逐年增编。1969 年建立粉末衍射标准联合会（JCPDS）这一国际组织，在各国相应组织的合作下，以每年增加约 1 500 张卡片的形式编辑出版粉末衍射卡组，其中包括新物质以及对以往发表资料的修正。

1.2.1　JCPDS 粉末衍射卡组（PDF）

粉末衍射卡片的形式如图 9.2-1 所示，卡片的内容为：

1 栏：1a、1b、1c 三格分别列出粉末衍射谱上最强、次强、再次强这三强线的面间距；1d 格中是试样衍射谱中的最大面间距（均以 Å 为单位，1Å = 0.1 nm）。

2 栏：列出上述各线条的相对强度（I/I_1），以最强线的强度（I_1）为 100。

3 栏：本卡片数据的实验条件。Rad.：光源，如 Cukα；λ：光源的波长；Filter：滤波片（如 Ni），若用单色器则注明 mono.；Cut off：所用设备能测到的最大面间距；I/I_1：测量相对强度的方法；Ref.：本栏和 9 栏中数据所用的参考文献。

4 栏：物质的晶体结构参数。Sys.：晶系；S.G.：空间群；a_0、b_0、c_0：点阵常数，$A = a_0/b_0$，$C = c_0/b_0$，α、β、γ，晶轴间夹角；Z：单位晶胞中化学式单位的数目，对单元素物质是单位晶胞内的原子数，对化合物是指单位晶胞内的分子数；D_X：用 X 射线法测定的密度；V：单位晶胞的体积。

5 栏：物质的物理性质。$\varepsilon\alpha$、$n\omega\beta$、εr：折射率；Sign.：光学性质的正（+）或负（−）；2 V：光轴间夹角；D：密度；mp：熔点；Color：颜色。

6 栏：其他有关说明，如试样来源，化学成分，测试温度，材料的热处理，卡片的代替情况等。

7 栏：试样的化学式及英文名称，化学式后面的数字表示单位晶胞中的原子数，数字后的英文字母表示布拉菲点阵，各字母代表的点阵是：

C—简单立方，*B*—体心立方，*F*—面心立方，*T*—简单四方，*U*—体心四方，*R*—简单菱形，*H*—简单六方，*O*—简单正交，*P*—体心正交，*Q*—底心正交，*S*—面心正交，*M*—简单单斜，*N*—底心单斜，*Z*—简单三斜。

8 栏：物质的通用名称或矿物学名称，有机物质则为结构式。右上角的"★"号表示本卡片的数据有高度的可靠性，"○"表示可靠性低，"C"表示卡片数据来自计算，"i"表示强度是 计算的，没有符号的简单结构是低可靠性的，而无符号的复杂结构表示可靠性一般。

9 栏：物质的全部晶面间距（d），晶面指数（实则为干涉面，hkl）及衍射线的相对强度（I/I_1，以最强线的强度 I_1 为 100）。本栏中的一些符号：b—漫散的衍射线，d—双线，n—不是所有资料都有的衍射线，nc—非该晶胞的衍射线，ni—未能指标化的衍射线，β—有 β 线重叠，np—非给出的空间群所允许的衍射线，tr—痕迹线，+—可能的附加指数。

10 栏：卡片编号，短线前为组号，后为组内编号。

后期出版的卡片，格式稍有改变，内容基本相同。

<table>
<tr><td>d</td><td>1a</td><td>1b</td><td>1c</td><td>1d</td><td rowspan="2" colspan="2">7</td><td rowspan="2" colspan="4">8</td></tr>
<tr><td>I/I1</td><td>2a</td><td>2b</td><td>2c</td><td>2d</td></tr>
<tr><td colspan="5">Rad　λ　Filter　Dia
Cut off　I/I1
Ref.　3</td><td>dÅ</td><td>I/I1</td><td>hkl</td><td>dÅ</td><td>I/I1</td><td>hkl</td></tr>
<tr><td colspan="5">Sys　S.G
a0　b0　c0　A　C
α　β　γ　Z　Dx
Ref.　4</td><td rowspan="3">9</td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td><td rowspan="3"></td></tr>
<tr><td colspan="5">εα　nωβ　εr　Sign
2V　D　mp　Color
Ref　5</td></tr>
<tr><td colspan="5">6</td></tr>
</table>

图 9.2-1　JCPDS 卡片的格式

1.2.2　粉末衍射卡组索引

JCPDS卡片的数量是极大的，要想利用卡片进行定性分析，必须查找索引，经检索后方能取到需要的卡片。目前常用的索引有如下几种：

(1) Hanawalt法数字索引

当被测物质的化学成分完全未知时，需用此种索引。此索引用Hanawalt法编排衍射数据，即以三强线作为排列依据，按照排在第一位的最强线的d值分成若干大组，如9.99～8.00（±0.10），3.74～3.60（±0.02）……等（单位为Å），各大组内按强度第二位的d值自大至小排列，每个物质的三强线后面列出其它5根较强线的d值（按强度顺序），d值下的角标是以最强线强度为10时的相对强度，最强线的角标为"x"。在d值数列后面给出物质的化学式及PDF的编号。为了减少由于强度测量值的差别造成的困难，一种物质会多次在索引的不同部位上出现，即当三强线中任何二线间的强度差小于25%时，均将它们的位置对调后再列入索引。

(2) Fink法数字索引

在Fink法中，取四强线作为检索对象，且其d数列的排列是以d值大小为序的。在八根列入索引的衍射线中取前四强线用黑体字印刷，并都放在首位排列一次，改变首位线条的d值时，整个数列的循环顺序不变。它的分组和条目的排列方式以及各条目包含的内容与Hanawalt法相同。表中I/I_C为参比强度，是用于定量计算的参数（见定量分析）。

(3) 字顺索引（Alphabetical Index）

当已知被测样品的主要化学成分时，可用字顺索引查找卡片。此种索引是按物质化学元素的英文名称第一个字母为序编排，对多元素物质，在主元素后有其它元素给出，名称后列出化学式，三强线的d值和相对强度，最后给出卡片号。对多元素物质，各元素都作为检索元素编入。

1.2.3　定性相分析方法

物相分析的基本方法就是将待测试样的衍射谱与卡片中的标准谱线对照。若试样的化学成分未知，需利用数字索引进行分析，其步骤如下：

1) 摄取待测试样的衍射谱　获取试样的衍射谱可用衍射仪法或照相法（德拜法或聚焦法），谱线的高角区应超过90°（2θ）。多数情况下以Cu靶X射线管为光源，应使用滤片或单色器，以使谱线简单，且降低背底。试样表面需平整、清洁，表面曾被机械加工时，要用电解抛光或化学腐蚀的方法去除表面应变层（做表面层分析的不可进行任何处理）。图9.2-2是用衍射仪做出的待定粉末样品的衍射谱。

表9.2-1　待定粉末样品的衍射数据表

线号	试样衍射谱		Si (8F) 27-1402		TiO_2 21-1276	
	d/0.1 nm	I/I_1	d/0.1 nm	I/I_1	d/0.1 nm	I/I_1
1	3.244	66			3.25	100 (100)
2	3.130	100	3.135 52	100		
3	2.483	27			2.487	50 (41)
4	2.296	4			2.297	8 (6)
5	2.183	13			2.188	25 (20)
6	2.052	4			2.054	10 (6)
7	1.917	35	1.92011	55		
8	1.684	28			1.6874	60 (42)
9	1.635	19	1.63747	30		
10	1.621	12			1.6237	20 (18)
11	1.477	5			1.4797	10 (8)
12	1.452	4			1.4528	10 (6)
13	1.424	2			1.4243	2 (3)
14	1.357	14			1.3598	20 (21)
15	1.355	11	1.35772	6		
16	1.344	5			1.3465	12 (8)
17					1.3041	2 (0)
18	1.246	6	1.24593	11		
19	1.243	5			1.2441	4 (8)
20					1.2006	2 (0)
21	1.170	3			1.1702	6 (5)
22	1.148	3			1.1483	4 (5)
23					1.1143	2 (0)
24	1.108	7	1.10857	12		

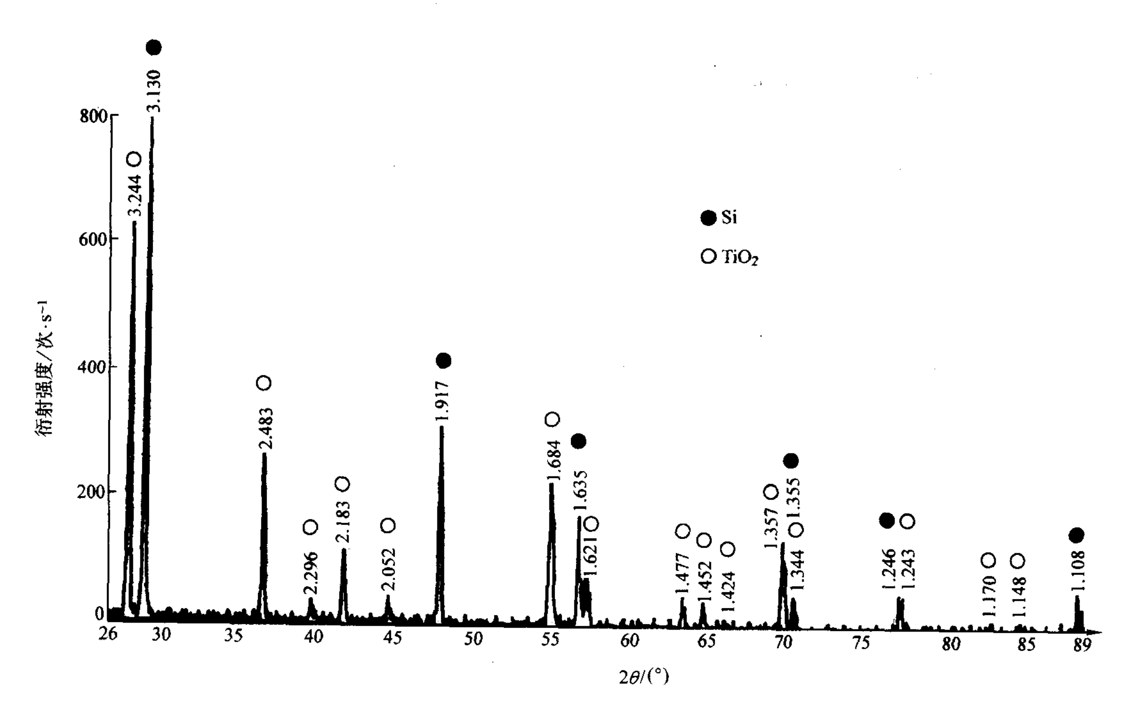


图9.2-2　待定粉末样品的衍射谱（Cu靶，单色器）



2) 定峰位及强度　一般用峰顶法确定各衍射线的峰位（2θ），并根据布拉格方程求出相应的 d 值；用峰高估算各衍射线的相对强度 I/I_1（以最强线 I_1 为 100）。若衍射谱用照相法获得，峰位由衍射环线的中点测得，以目测将衍射强度分为很强（VS）、强（S）、中（M）、弱（W）等级别。这些数据均按 d 值大小排列成表（见表 9.2-1）。

3) 取三强线作为检索依据查找索引（以表 9.2-1 数据为例）　若选用 Hanawalt 索引：在包含第一强线 0.313 0 nm 的大组中，按 d 值顺序找到第二强线 0.324 4 nm，将该条目的第三强线与测量谱中的第三强线 0.191 7 nm 比较，结果不符，再看索引上的第三强线是否能与测量谱中的其他线条符合，若均不能相符，说明测量谱中的 0.324 4 nm 与第一强线 0.313 0 nm 不属同一相，则可将第三强线 0.1917 nm 换到第二位查找，按上述方法可找到 Si（8F）条目的 d 值与测量谱符合，按索引给出的编号 27－1402 取出卡片，对照全谱，其符合情况见表 9.2-1，得知 2、7、9、15、18、24 各线属 Si 相，如图 9.2-2 中记号“●”所标；再将剩余线条中的最强线 0.324 4 nm 的强度作为 100，重新估算剩余线条的相对强度（如表 9.2-1 最后一栏括号中所记）。取其中三强线按前述方法查对索引，得知对应 TiO_2（6T）相（如图 9.2-2 中记号“○”所标），测量谱线与卡片数据在误差允许范围内符合，无多余线条，至此定性完成，即该粉末由 Si 及 TiO_2 二相组成。对三相或更多相的物质，分析方法均如上述。

选用 Fink 索引时，检索方法与上述基本相同，只是 Fink 索引中 d 数列是按 d 值自大至小排列，更有益于强度测量差别较大的情况下应用，也适应于电子衍射谱的定性。

当已知待定试样的主要化学成分时，利用字顺索引极为方便。按元素的英文名称找到相应的条目，只要三强线相符，就可取出卡片进行对照。

1.2.4　应注意的问题

1) d 值是鉴定物相时的主要依据，故应尽可能提高其测量精度。但由于试样及测试条件与标准状态的差异，所得的 d 值必然有一定的偏差，因此将测量数据与卡片对照时，要允许 d 值的差别，此偏离量一般应小于 0.002 nm。但当被测物相中含有固溶元素时，差值可能偏大，这就有赖于测试者根据试样本身的情况加以判断。

2) 衍射强度是对试样物理状态和实验条件很敏感的因素，即使采用衍射仪获得较为准确的强度测量也不能避免与卡片数据的差别。当测试所用辐射与卡片不同时，相对强度的差值会更为明显。所以定性分析时，强度是较次要的指标。晶粒粗大、织构的存在以及不同相衍射线条的重叠等对强度有明显影响，都是应注意的问题。

3) 用 X 射线衍射分析方法来鉴定物相有它的局限性，单从 d 值和 I/I_1 数据进行鉴别有时会发生误判和错判。有些物质的晶体结构相同，点阵常数相近，造成有的测量衍射谱在允许的误差范围内能与几张卡片对上，这时就需分析试件的化学成分，并结合试样来源、热处理和其他冷热加工条件，根据物质相组成方面的知识，在满足结果的合理性和可能性的条件下，判定物质的相组成。

4) 对薄膜的物相分析应采用特殊的掠射法。X 射线的穿透深度一般是 10 μm 数量级，对于厚度只有 1～2 μm 以下的各类表面涂层，在使用常规的对称衍射情况下，衍射强度很低，其谱线往往被基体峰所掩盖。若采用掠射法，即入射线以很低的掠射角（α）照射到试样表面，仅计数管做 2θ 扫描，这样就增大了薄膜参加衍射的体积，又减少了有效的穿透深度，达到提高表面层衍射强度和降低基体衍射强度的目的。

适应这种方法的衍射仪附件已有供应，图 9.2-3 是其光路图。该装置的特点是在入射和衍射侧均设置有限制光束垂直和水平发散的狭缝系统，以获得平行光束，在衍射侧还装有平板晶体单色器，这些都是得到高分辨率、高信噪比衍射谱的保证；考虑到许多薄膜样品存在择优取向（见第 6 章），此类附件还有旋转功能，使试样在测试过程中绕表面法线转动，以消除织构的影响。图 9.2-4 示出在 Si（100）衬底上沉积的厚度为 10 nm 的 Au 薄膜试样衍射谱，图 a 是用掠射法，图 b 是用常规的对称衍射，其差异是显而易见的。

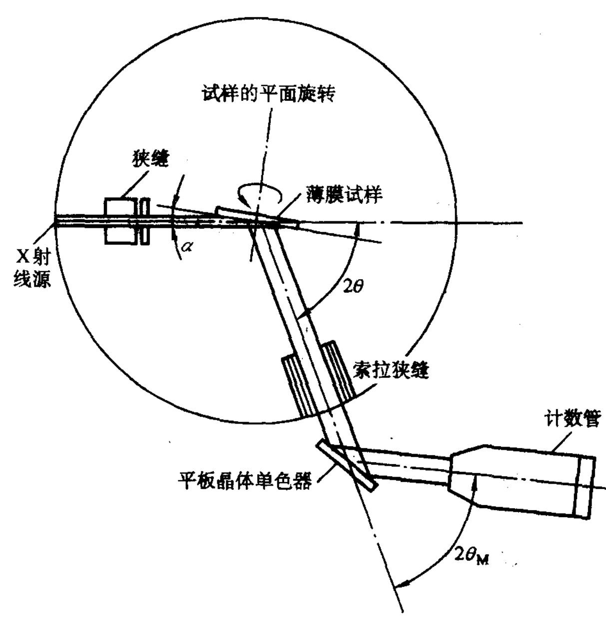
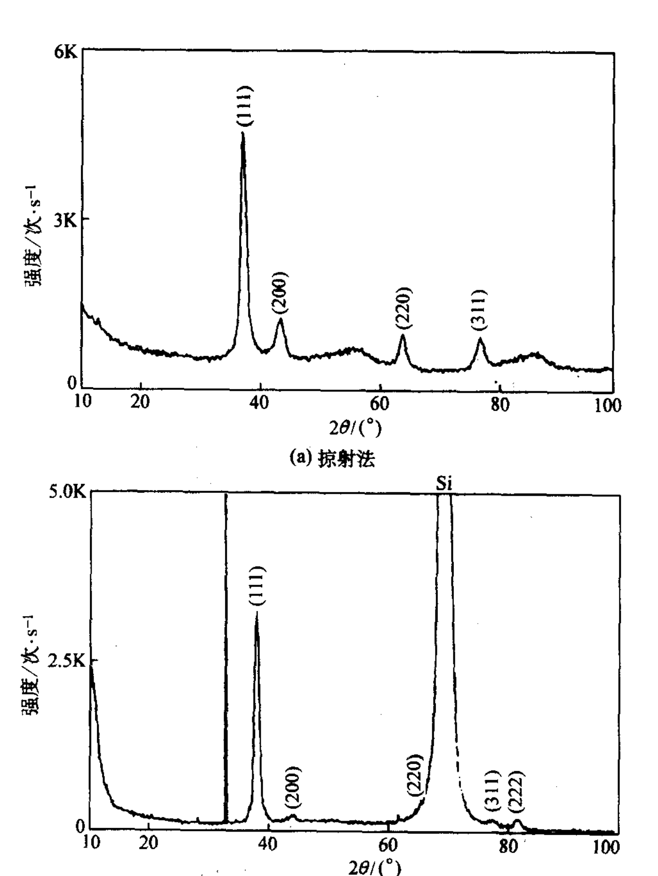


图 9.2-3　掠射法的光路图



(a) 掠射法

(b) 常规的对称衍射

图 9.2-4　掠射法和常规法衍射谱的比较

1.2.5　电子计算机检索

用手工检索进行多相物质的物相分析是一件相当繁琐费时的工作，然而，用测量结果与标准数据对照，根据一定的判据来进行鉴定是计算机很容易完成的工作，因此从60年代就开始发展计算机检索方法。我国也已引进和改进了这一技术。

PCPDFWIN是目前国内外较为广泛应用的PDF卡片库及检索系统，它包含了当前各组卡片的全部内容，检索系统先进且功能强大。数据库对每种物质都标注其类别，如：无机物、有机物、矿物、金属和合金、炸药、颜料、超导材料、水泥、腐蚀产物、聚合物、药品等；待测物所含的元素、强线（或长线——指 d 值最大的衍射线）的面间距、点阵常数、密度、熔点、颜色以及参考文献等都可作为检索的基础。检索判据可以默认，也可以自行设定，在组合选择判据基础上的复杂搜索，采用Boolean逻辑操作，从而减少检出的卡片数。该系统操作简便，进入系统后，利用菜单栏上的对话框进行选项，输入已知条件后，即可检索，得到的结果是一系列可能存在的物相资料，内容包括：卡片编号、物质名称、分子式、三强线 d 值及晶系等。输出的卡片数往往远大于试样实际包含的相数，再将测量数据与其对照，点击可能的物相，则输出其PDF卡片，供对照全谱。电子计算机还不能完全代替人的劳动，最终的结果还需分析者根据多方面的资料和知识来确定，但它能大大减轻定性分析的工作量和提高效率。

2　定量分析

2.1　原理

在多相物质中，各相的衍射线强度随其含量的增加而提高，这就使我们有可能根据衍射线的强度做定量分析。1950年代衍射仪发展后，衍射强度的测量既方便又准确，在配有单色器的情况下，其灵敏度有时可优于1%。X射线定量相分析的方法已得到很大的发展，钢铁材料的残余奥氏体测定就是其成功应用的一例。

若用衍射仪测量，对多相物质，其中 J 相的体积分数为 V_J，由式（9.1-25）得 J 相的第 i 根衍射线的累积强度 I_{iJ} 可写为：

$$I_{iJ}=\frac{R_{iJ}V_J}{\bar{\mu}_l}\qquad(9.2\text{-}1)$$

式中，R_{iJ} 为相对 J 相 i 衍射线的强度因子（或称物相实验参数），它包含一系列常数：

$$R_{iJ}=M^2|F|^2\mathrm{e}^{-2D}L_pP\qquad(9.2\text{-}2)$$

式（9.2-1）是物相定量分析的基本公式之一，将其中的 V_J、$\bar{\mu}_l$ 变换为 J 相在多相物质中的质量百分数 x_J 和平均的质量吸收系数 $\bar{\mu}_m$，得：

$$I_{iJ}=\frac{R_{iJ}x_J}{\rho_J\bar{\mu}_m}\qquad(9.2\text{-}3)$$

式中，ρ_J 为 J 相的密度。式（9.2-1）和（9.2-3）是定量相分析的基本公式，各种定量相分析方法都是从这两个公式推演出来的。应特别指出，式（9.2-1）和（9.2-3）中的 I_{iJ} 是相对累积强度，非绝对衍射强度，即使强度因子、吸收系数和密度可以计算或测得，也不可能仅用一根衍射线求出物相的含量。

2.2　方法

定量相分析的基本方法就是将待测相的一根衍射线的强度与一根作为参考线条的强度相对比，以便能用相对强度借助于式（9.2-1）或式（9.2-3）测算相的含量。相对强度可以任意单位度量。常用的定量相分析方法有：直接对比法、内标法、外标法和无标样法。

2.2.1　直接对比法（强度因子计算法）

此法是以待测试样中某一相的一根衍射线作为参考线条的。若多相物质中含有 N 相，每相各选一根不相重叠的衍射线，测定其衍射强度 I_J（$J=1\sim N$），计算其强度因子 R_J，取第1相的衍射线为参考线条，根据式（9.2-1）得：

$$V_1=\frac{I_1}{R_1}/\sum_{J=1}^{N}\frac{I_J}{R_J}=\left(\frac{R_1}{I_1}\sum_{J=1}^{N}\frac{I_J}{R_J}\right)^{-1}\qquad(9.2\text{-}4)$$

显然，用式（9.2-4）可求出 N 相物质中各相的含量。其应用条件是多相物质中的各相均为已知结构的晶态物质，且强度因子计算中所需数据均可获得。直接对比法在钢的残余奥氏体测定中得到普遍应用。若经淬火处理的钢仅包含马氏体（M）和残余奥氏体（A），则是简单的两相物质，计算各相选定线条的强度因子，测定相应线条的累积强度，就可由下式计算残余奥氏体含量 V_A：

$$V_A=\frac{I_A}{R_A}/\left(\frac{I_A}{R_A}+\frac{I_M}{R_M}\right)=1/\left(1+\frac{R_A}{R_M}\frac{I_M}{I_A}\right)=1/\left(1+G\frac{I_M}{I_A}\right)\qquad(9.2\text{-}5)$$

式中 $G=R_A/R_M$。常用于此项测定的奥氏体、马氏体线对有 $\{200\}_A$ $\{200\}_M$，$\{220\}_A$ $\{200\}_M$，$\{311\}_A$ $\{200\}_M$，$\{200\}_A$ $\{211\}_M$，$\{220\}_A$ $\{211\}_M$，$\{311\}_A$ $\{211\}_M$ 等。若钢试样衍射谱中有明显的碳化物峰，且碳化物的成分、结构已知，强度因子可以计算，则可用式（9.2-4）计算含量 V_C 及残余奥氏体量。也可用其他方便的方法（如定量金相法）确定 V_C，再将从式（9.2-5）算得的残余奥氏体量乘以（$1-V_C$）即得其真实含量。

直接对比法适用于求测成分、结构较为简单的块状试样中各相的体积百分比。显然，强度因子计算需较大的工作量，有时一些物理常数难以获得，强度因子就无法计算。对要求测定各相质量百分数的粉末试样也不适宜。

2.2.2　内标法

内标法是把一定量的标准物质（待测试样不包含）作为内标混入待测粉末中构成复合试样，测量此试样的衍射谱，以内标物的一根衍射线作为参考线条来计算物相含量。这种方法避免了强度因子的计算，能适用于粉末试样的定量。

（1）内标法（Alexander 1948）

复合试样由待测试样和内标相（S）组成，测定复合试样的衍射谱，得到待测相（J）和内标相的各一根衍射线的强度 I'_{iJ} 和 I_{kS}，代入下式就可得出待测相（J）在原试样中的质量百分数 x_J：

$$x_J=\frac{x'_J}{1-x_S}=\frac{R_{kS}}{R_{iJ}}\times\frac{\rho_J}{\rho_S}\times\frac{x_S}{1-x_S}\frac{I'_{iJ}}{I_{kS}}=K'\frac{I'_{iJ}}{I_{kS}}\qquad(9.2\text{-}6)$$

式中，x'_J 为复合试样中 J 相的重量百分数；R_{kS} 和 R_{iJ} 分别为内标相和待测相所选衍射线的强度因子；ρ_S 和 ρ_J 分别为内标相和待测相的密度；x_S 是内标相在复合试样中的质量百分数；I'_{iJ} 为复合试样中 J 相 i 衍射线的强度；I_{kS} 为内标相 S 的 k 衍射线强度。上式表明，对一定的复合试样，K' 为一常数：

$$K'=\frac{R_{kS}}{R_{iJ}}\times\frac{\rho_J}{\rho_S}\times\frac{x_S}{1-x_S}\qquad(9.2\text{-}7)$$

上式说明，x_J 与 I'_{iJ}/I_{kS} 呈线性关系。I'_{iJ} 和 I_{kS} 由实验测得，而 K' 是用制备定标曲线的方法得到的，其步骤如下：

1）制备一系列复合标样，其相组成与待测物质相同，但待测相（J 相）的含量（x_J）不同，它们都加入相同百分数 x_S 的内标物质；



2）测定各复合标样的 I'_{iJ} 和 I_{kS}，绘制 $I'_{iJ}/I_{kS} \sim x_J$ 关系图（见图 9.2-5），这就是内标法的定标曲线（或工作曲线），显然，它应是一条直线，其斜率 K' 可用最小二乘方法求出。

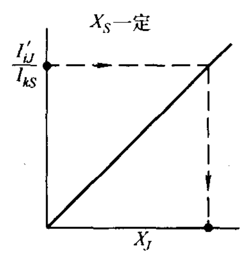


图 9.2-5 内标法的定标曲线

在利用定标曲线进行定量分析时，应在待测粉末试样中加入与上述系列复合标样相同的 x_S，并以与定标曲线相同的条件测定 I'_{iJ}/I_{kS}，利用定标曲线或 K' 及式（9.2-6）就可求得待测粉末中的 x_J。

内标物质应具有稳定的化学性质，易于制成细粉，能与其他物质均匀混合，当然应该是待测物质所不包含且有与待测物衍射谱不相重叠的衍射谱。常用的内标物质有 $\alpha\text{-}Al_2O_3$、SiO_2、MgO、NaCl 等。

（2）K 值法（基体消去法）（F.H.Chung 1974）

内标法的制备定标曲线是一件细致费时的工作，适合于同一类物质大量试样的定量分析。为免除每做一种新物质的定量分析就必须单独标定的麻烦，Chung 提出了一种标准化了的内标法——K 值法。K 值法的出发点就是用标准化的实验对每一种物质都求出一个实验参数，由此参数能计算 K' 中的常数项 $\frac{R_{iJ}}{R_{kS}}\frac{\rho_S}{\rho_J}$。由式（9.2-6）得，当 $x'_J = x_S$，即 J 相与 S 相以 50%∶50% 配比制成标样，这两相的衍射线强度比则为一常数，即：

$$\left(\frac{I'_{iJ}}{I_{kS}}\right)_{50} = \frac{R_{iJ}}{R_{kS}}\frac{\rho_S}{\rho_J} \tag{9.2-8}$$

若取物质 C 为参考物，将其与其他各种物质都配成等量比的参考混合物（如 $x_C = x_S = 0.5$，$x_C = x_J = 0.5$，…），测量这些参考混合物的衍射强度（一般均取各相的最强线），求其强度比，由式（9.2-8）知：

$$\left(\frac{I_S}{I_C}\right)_{50} = \frac{R_S}{R_C}\frac{\rho_C}{\rho_S} = K_S$$

$$\left(\frac{I_J}{I_C}\right)_{50} = \frac{R_J}{R_C}\frac{\rho_C}{\rho_J} = K_J$$

因均取各相衍射谱中的最强线，故式中略去表示衍射线的脚标。所得强度比称参比强度 K_S、K_J、……。将二参比强度相比就可得到我们需要的常数：

$$\frac{K_S}{K_J} = \frac{R_S}{R_J}\frac{\rho_J}{\rho_S}$$

将其代入式（9.2-6），得：

$$x_J = \frac{K_S}{K_J} \times \frac{x_S}{1 - x_S} \times \frac{I'_{iJ}}{I_{kS}} \tag{9.2-9}$$

式（9.2-9）就是 K 值法的基本公式。若各种物质的参比强度均已预先测得，列表备查，则用内标法时就不需制备定标曲线。目前许多物质的参比强度已经测出，并在 I/I_C 的标题下列入 PDF 索引中，该数据均以 $\alpha - Al_2O_3$ 为参考物质，并取各自最强线计算参比强度。在实测中，若取参考物质作为内标，则式（9.2-9）可简化为：

$$x_J = \frac{1}{K_J} \times \frac{x_C}{1 - x_C} \times \frac{I'_J}{I_C} \tag{9.2-10}$$

式中略去表示衍射线的下脚标。Chung 还从 K 值法推演出一种被他命名为绝热法的定量相分析法，此法的特点是不需加任何内标物就可由一张衍射谱求出所有相的含量，条件是各相均为晶态，参比强度均已知（或自行测出），且各相的最强衍射线都不重叠。绝热法的基本公式如下：

$$x_1 = \left(\frac{K_1}{I_1}\sum_{J=1}^{N}\frac{I_J}{K_J}\right)^{-1} \tag{9.2-11}$$

式中 N 是多相物质中的相数。显然，用式（9.2-11）可计算所有相的含量。

K 值法简单、可靠、易掌握，应用普遍，我国已针对此法制定了国家标准，并从试样制备、测试条件等方面提出了具体要求，分析了影响测量精度的因素。

（3）增量法（Copeland and Bragg 1958）

这是一种巧妙的内标法，适用于少量或单个粉末试样的定量分析。此法不需计算强度因子，也不必已知参比强度。方法是在试样中加入待测相分 J 一个增量 Δx_J，制成混合试样，以另一相 L 的一根衍射线为参考线条来计算原试样中 J 相的含量 x_J。其计算公式为：

$$\frac{I'_{iJ}}{I'_{kL}} = C'\ (x_J + \Delta x_J) \tag{9.2-12}$$

式中，I'_{iJ} 和 I'_{kL} 分别为混合试样中 J 相和 L 相的一根衍射线的强度，$C' = \frac{R_{iJ}}{R_{kL}}\frac{\rho_L}{\rho_J}\frac{1}{x_L}$，$x_L$ 是原试样中 L 相的含量。显然，上式中的强度比 I'_{iJ}/I'_{kL} 与 Δx_J 呈线性关系（见图 9.2-6），取二含有不同 Δx_J 的混合试样，测量强度比 I'_{iJ}/I'_{kL} 即可得此直线，直线与 Δx_J 轴的交点即为 $-x_J$。当然，取多个混合试样测量后，将测点做直线拟和，可减少误差。

增量法不必加入其他内标物，免除了待测物衍射线条被重叠的困扰；利用增量还能提高测定的灵敏度，当待测相的含量低时，用此法效果明显。为了提高准确度，可取多根衍射线求解。

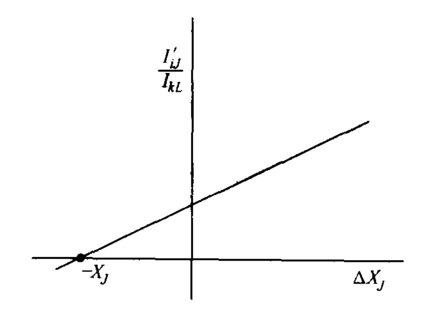


图 9.2-6 增量法 $I'_{iJ}/I'_{kL} \sim \Delta x_J$ 关系示意图

2.2.3 外标法（Leroux 1953）

外标法是一种参考物质不与被测物质相混合的标样法，当被测物质是简单的二相系时，此参考物质是与待测相完全相同的纯物质，以其衍射线为参考线条。则 1 相的含量由下式计算：

$$x_1 = \frac{1}{\frac{\mu_{m1}}{\mu_{m2}}\left[\frac{(I_{i1})_0}{I_{i1}} - 1\right] + 1} \tag{9.2-13}$$

式中，μ_{m1}、μ_{m2} 分别为 1 相和 2 相的质量吸收系数，$(I_{i1})_0$、I_{i1} 分别为纯 1 相和待测试样中 1 相的 i 衍射线强度。只要各相的质量吸收系数已知，纯相可以得到，在完全相同的条件下测量外标和待测物的衍射谱，就可计算相组成。若二相吸收系数相等，式（9.2-13）简化为：

$$x_1 = \frac{I_{i1}}{(I_{i1})_0} \tag{9.2-14}$$

此法对 μ_m 高的微量相的分析是有利的，因为当 μ_{m1}/μ_{m2} 很

大，即使 x_1 很小，也能得到相当大的 $I_{i1}/(I_{i1})_0$ 值。

对 N 相物质也能应用外标法，其外标物是纯 N 个相的等量混合物，即 $x_1:x_2:\cdots:x_N=1:1:\cdots:1$，取此混合试样中各相互不重叠的衍射线，以 1 相的一根衍射线作为参考线，得联立方程：

$$\begin{aligned}\frac{I_2}{I_1}&=\left(\frac{I_2}{I_1}\right)_{1:1}\frac{x_2}{x_1}\\\frac{I_3}{I_1}&=\left(\frac{I_3}{I_1}\right)_{1:1}\frac{x_3}{x_1}\\&\vdots\\\sum_{J=1}^{N}x_J&=1\end{aligned}\qquad(9.2\text{-}15)$$

式中，$\left(\frac{I_i}{I_1}\right)_{1:1}$ 为混合标样中 i 相与 1 相的衍射强度比。解上列方程组，就可得到 N 相的含量。此法不需计算强度因子，不需制备工作曲线，也不必已知吸收系数，混合标样和两个试样以完全相同的条件测量，就可得到 N 相组成，其条件是可以得到所有的纯相。

2.2.4 无标样相分析法

此法不需计算强度因子，也不需内标、外标及参比强度，而是以每个相的衍射线都作为参考线条来进行定量分析的。条件是各相（均为晶态）的质量吸收系数已知；当试样为 N 相时，需有 N 个相组成相同而含量不同的待测试样。下式为此法的求解方程组：

$$\begin{aligned}\sum_{J=1}^{N}\mu_{mJ}\left(1-\frac{I_{JA}}{I_{JB}}\right)x_{JB}&=0\\\sum_{J=1}^{N}\mu_{mJ}\left(1-\frac{I_{JC}}{I_{JB}}\right)x_{JB}&=0\\&\vdots\\\sum_{J=1}^{N}x_{JB}&=1\end{aligned}\qquad(9.2\text{-}16)$$

方程组（9.2-16）包含 N 个方程，是以试样 B 的衍射线为参考线的，如是可得到 N 个方程组，包括 N^2 个方程，解出 N^2 个质量百分数。

若已知各试样的质量吸收系数、$\bar{\mu}_{mA}$、$\bar{\mu}_{mB}$……，推得无标法的另一种形式：

$$\begin{aligned}\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JA}}{I_{JB}}\frac{\bar{\mu}_{mA}}{\bar{\mu}_{mB}}x_{JB}&=1\\\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JC}}{I_{JB}}\frac{\bar{\mu}_{mC}}{\bar{\mu}_{mB}}x_{JB}&=1\\&\vdots\\\sum_{J=1}^{N}x_{JB}&=1\end{aligned}\qquad(9.2\text{-}17)$$

若各相及各试样的吸收系数均未知，则可将二试样以 1:1比例制成混合试样，目的是消除式（9.2-17）中的吸收系数项。可推导出如下方程组：

$$\begin{aligned}\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JA}}{I_{JB}}\frac{I_{JB}-I_{J(A+B)}}{I_{J(A+B)}-I_{JA}}x_{JB}&=1\\\sum_{J=1}^{N}\frac{I_{JC}}{I_{JB}}\frac{I_{J(C+B)}}{I_{J(C+B)}-I_{JC}}x_{JB}&=1\\&\vdots\\\sum_{J=1}^{N}x_{JB}&=1\end{aligned}\qquad(9.2\text{-}18)$$

2.3 定量相分析应注意的问题

定量相分析基于衍射强度的测定，而影响强度的因素是多方面的，必须在测试条件、方法及试样制备等方面给予特殊的关注。

2.3.1 测试方法及条件

定量分析多用衍射仪法，因它能快速、准确、方便地获得衍射线的累积强度。但因衍射仪法中各衍射线不是同时测定，所以要求衍射仪有高度的稳定性，如综合稳定度优于 1%；为获得良好的峰形，定量分析时多用阶梯扫描，选用小的步宽和较长的停留时间，若采用连续扫描，则取 0.5°/min 或 0.25°/min 的慢速，时间常数取 2～4 s。图 9.2-7 是用连续扫描进行钢中残余奥氏体测定时的一组衍射线。衍射峰的累积强度可取任意单位。测算各衍射峰背底以上的净强度常用的方法有：

1）积分强度测定法　用计算机控制的全自动衍射仪可以总计数的方式给出扣除背底后衍射峰的累积强度。

2）面积法　以衍射峰的净峰面积数（图中的格子线部分）为累积强度。可用求积仪、称重法（将峰形剪下，在精密天平上称重）或数峰形所覆盖的格子数得到衍射峰的面积数，也可用衍射峰的半高宽和净峰高度的乘积（十字相乘法）作为累积强度的近似值。

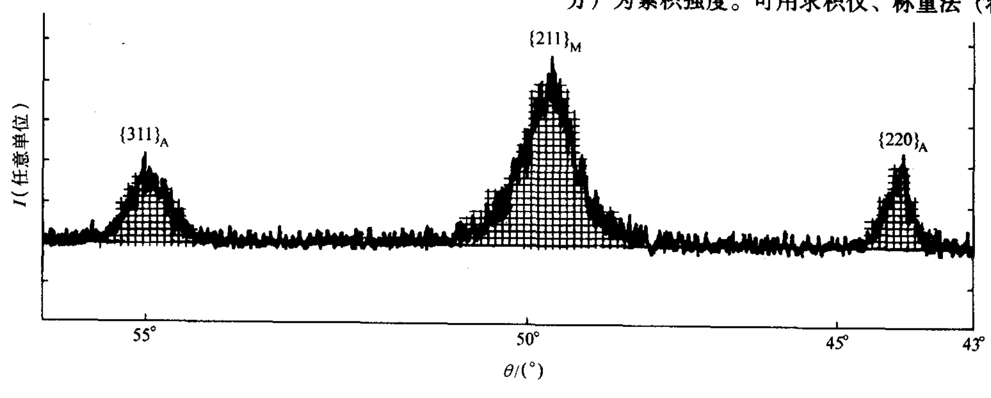


图 9.2-7　残余奥氏体测定衍射谱

2.3.2 对试样的要求

首先试样应有足够的大小和厚度，使入射线的光斑在扫描过程中始终落在试样表面以内，且不穿透试样。另外，试样的颗粒度、晶粒度、显微吸收和择优取向也是影响定量分析的重要因素。

粉末试样的颗粒度应满足下式：

$$|\mu_i-\bar{\mu}_l|R\leqslant 100\qquad(9.2\text{-}19)$$

式中，μ_i 为待测相的线吸收系数；$\bar{\mu}_l$ 为试样的平均线吸收系数，cm^{-1}；R 为颗粒半径，μm；颗粒尺寸的许可范围是



0.1～50 μm。控制颗粒度的目的一方面是为了获得良好、准确的线形，颗粒过细，衍射峰漫散，颗粒（或晶粒）过粗，衍射环不连续，测量误差大。控制颗粒度的另一个目的是减少显微吸收引起的误差。衍射强度公式中的吸收系数是混合物的平均线吸收系数，如对 $\alpha+\beta$ 二相混合物，计算 α 相的衍射强度时，入射线到达 α 相前及衍射线离开 α 相至穿出晶体这两段路程上，按平均吸收系数计算是恰当的，而在 α 相内部，吸收系数是 $\mu_{m\alpha}$，若 $\mu_{m\alpha} \gg \mu_{m\beta}$，且 α 相粒子远大于 β 相粒子时，α 相的衍射强度将明显低于计算值，此即显微吸收效应。各相吸收系数相差越大，颗粒要求越细。

择优取向是多晶体中各晶粒的取向向某些方位偏聚的现象，即产生了'织构'，这种现象使各 hkl 的衍射强度比例反常（详见第 6 章），与计算强度不符，造成定量分析的结果失真。'织构'主要存在于块状试样中，在颗粒非等轴状的粉末样品中也会出现。为减少和消除其影响，可采取如下措施：

1）多线对法　对织构不很严重的样品，取多线对测算某相含量，数值必有不同，取它们的平均值为结果。

2）用反极图（见第 6 章）修正衍射强度　由反极图法求测各衍射面的轴密度 W_{hkl}，以计算无序取向的衍射强度。

$$I_{hkl}=\frac{I'_{hkl}}{W_{hkl}} \tag{9.2-20}$$

式中，I'_{hkl} 为织构试样实测的 hkl 衍射强度，I_{hkl} 则为无序取向的衍射强度。

3）利用两相间的取向关系，取相应的线对作定量计算。如钢中奥氏体和马氏体存在贝茵取向关系：

$[110]_M // [100]_A$，$[010]_M // [110]_A$

故可选 $\{110\}_M$ $\{200\}_A$ 或 $\{200\}_M$ $\{220\}_A$ 线对做定量计算。

4）试样倾转法　此法首先由 Miller 提出。在用衍射仪测定强度时，使试样绕表面法线做 β 旋转，转速 120～180 周/分，同时绕垂直于测角器轴的水平轴 α 倾动，倾角 ±60°，频率约 56 次/分 。试样的旋转和倾动使各方位取向的晶粒都有机会进入衍射位置，对织构有显著的修正作用，同时也减小了粗晶的影响。此法需特殊的附件，安装在衍射仪轴上，赋予试件特定的运动。

5）将有织构的样品加工成五棱柱形，分别在各棱面和底面上做定量测定后取平均值，也可达到减小择优取向影响的目的。

粉末试样也会存在择优取向，特别是颗粒粗大且具有特殊形状（如针状、片状等）时，更为突出。此时除应使颗粒足够细小，还应采用特殊的制样方法，如用'粗面背装法'，即将试样框正面朝下放在砂纸上（约 300 目），下垫平板玻璃，将试样粉末填入试样框孔内，从背面压实，把试样和砂纸接触的面作为测试面，以避免颗粒的有序排列。

编写：漆　璿（上海交通大学）



第3章 多晶体点阵常数的精确测定

点阵常数是晶体物质的主要结构参数，它与晶体中原子间的结合能直接有关；点阵常数的变化反映了晶体成分、受力状态、空位浓度等的变化。所以点阵常数的精确测定可用于晶体缺陷和固溶体的研究以及真实密度的测量，配合使用高低温附件测量膨胀系数，避免了孔隙和微裂纹等缺陷的影响，通过点阵常数的变化测定弹性应力已发展为一种专门的技术，将在第4章介绍。

1 测定方法

多晶体点阵常数精确测定的基本步骤是：

1）拍摄待测试样的粉末衍射相（照相法或衍射仪法）；

2）根据各衍射线的衍射角计算晶面间距 d_{hkl}；

3）标定各衍射线的指数 *hkl*（指标化）；

4）由 d_{hkl} 及相应的 *hkl* 计算点阵常数；

5）消除误差得到精确的点阵常数值。

上述步骤中3)、5）是本章需特别介绍的内容。

在计算点阵常数之前，必先完成物相的定性分析。若PDF未能给出hkl指数，则须对衍射花样进行指标化。

1.1 立方晶体衍射花样的指标化

对立方晶体，衍射角 θ、面指数 *hkl* 和点阵常数 a 间的关系为：

$$\sin^2\theta=\frac{\lambda^2}{4a^2}\ (h^2+k^2+l^2)$$

显然，对不同晶面 $(h_1k_1l_1)$、$(h_2k_2l_2)$ ……，必满足下式：

$$\sin^2\theta_1:\sin^2\theta_2:\sin^2\theta_3:\cdots=(h_1^2+k_1^2+l_1^2):(h_2^2+k_2^2+l_2^2):(h_3^2+k_3^2+l_3^2):\cdots=m_1:m_2:m_3:\cdots \quad (9.3\text{-}1)$$

式中 $m=h^2+k^2+l^2$。上式表明，在波长一定的条件下，同一立方物相的衍射线，其半衍射角正弦的平方比可化为一系列整数之比，这些整数应是三个整数的平方和，即 $h^2+k^2+l^2$，故在该数列中不应出现下列‘禁数’：7、15、23、28、…等。因这些数不能写成三个整数的平方和。

对简单物质（单质或无序固溶体），从衍射花样得出 m 数列后，就可确定其点阵类型，再由 m 值推得相应的 *hkl*，完成花样的指标化。

1.2 非立方晶体粉末衍射花样的指标化

非立方晶体有两个或两个以上不相等的点阵参数，如四方和六方晶系的晶面间距公式：

四方晶系 $$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}=\frac{1}{a^2}\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$$

六方晶系 $$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3}\cdot\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}=\frac{1}{a^2}\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$$

使确定指标的工作复杂化，为此建立了一套图解法和解析法。这里介绍常用于四方和六方晶系的荷尔-戴维图表。由上列公式可知，任意两晶面的2lg$d$ 之差与 a 及 c 的绝对值无关，仅决定于 c/a 及面指数 *hkl*。图9.3-1是四方点阵的Hull-Davey图表，横坐标为 $\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$，取对数分度，纵坐标为 c/a。图上每根曲线都表示在一定的指数 *hkl* 下，$\lg\left[(h^2+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$ 随 c/a 的变化。此图表的实用价值在于：当 c/a 比一定时，两曲线的水平距离等于两相应晶面面间距对数差的二倍，由此可得用Hull-Dayey图表标定指数的方法：

1）计算衍射花样上各线条的 d 值，把它们按图9.3-1中的 d 值刻度标注在一根纸条的边缘上；

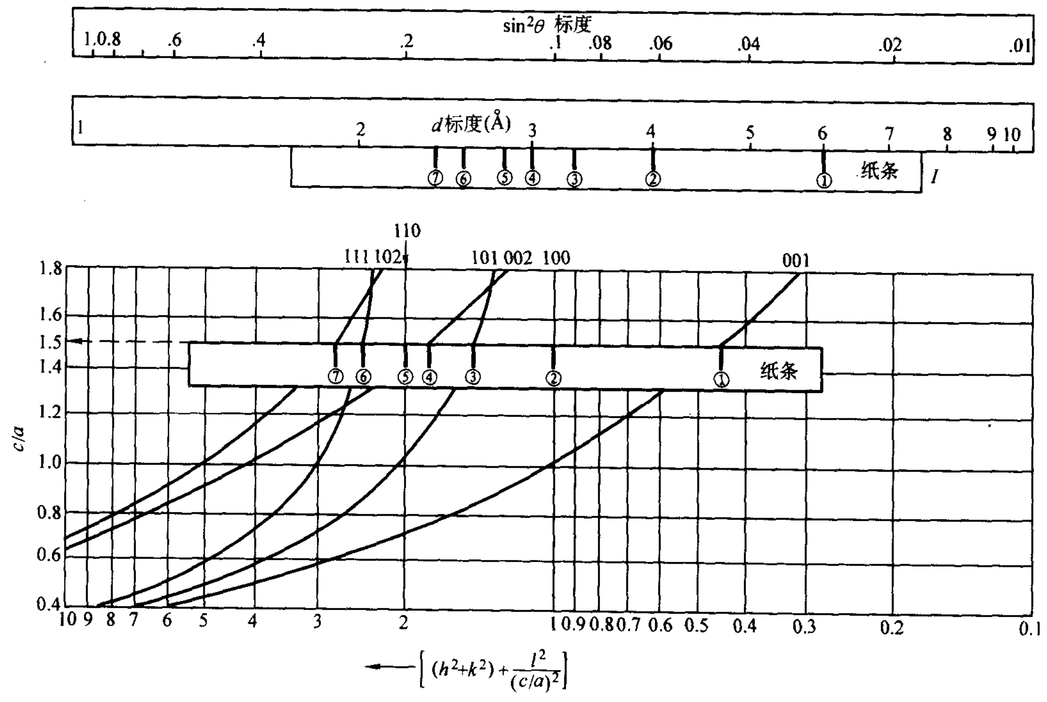


图9.3-1 四方点阵的Hull-Davey图表



2）将纸条边缘平行于横坐标放在 Hull-Dayey 图表上，上下左右平移，使纸条上标注的记号与图表上的曲线符合，这时线条的指标就由相符的曲线给出，纸条边缘所处的纵坐标位置即为被测物质 c/a 的近似值。图中表示的是化合物 KH_2PO_4 的晶面间距在 Hull-Dayey 图表上符合的情况。

六方晶系的 Hull-Dayey 图表在原理和方法上与四方完全相同，仅其横坐标为 $\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{(c/a)^2}\right]$ 的对数。

2 误差分析

点阵常数是由 d 值计算的，所以其误差决定于 d 的测量精度。布拉格方程表明，d 值的误差来源于X射线的波长和衍射角的误差，X射线的波长已精确到 10^{-7} nm，其误差可忽略不计，所以仅需考虑衍射角的误差。根据布拉格方程的微分式：

$$\text{当 } \Delta\lambda=0,\ \frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\Delta\theta \qquad (9.3\text{-}2)$$

此式说明，d 值的相对误差决定于所选衍射线的位置 θ 及 θ 的测量误差 $\Delta\theta$。显然，在 $\Delta\theta$ 一定的条件下，选取的 θ 角越大，d 值的误差越小。所以，为了提高点阵常数的测量精度，除应选取高角度线条测算外，就是要提高衍射角的测量精度。

2.1 衍射角测量误差的来源

2.1.1 德拜-谢乐法

此法中衍射角的误差来源是：相机半径误差，底片收缩及试样位置偏离相机轴心及试样的吸收。底片收缩误差可用不对称法安装底片的方法解决，由其他误差的综合结果得到 d 值相对误差 $\Delta d/d$ 是：

$$\frac{\Delta d}{d}=K\cos^2\theta \qquad (9.3\text{-}3)$$

对立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a}=\frac{\Delta d}{d}=K\cos^2\theta \qquad (9.3\text{-}4)$$

常数项 K 对每一个实验是确定的因数。

Nelson 和 Riley 以及 Taylor 和 Sinelair 等研究了不同吸收性质的试样，得出更为严格的误差表达式：

$$\frac{\Delta d}{d}=K\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right) \qquad (9.3\text{-}5)$$

$\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ 通常称 N-R 函数。

2.1.2 衍射仪法

衍射仪使用方便，且可达到相当高的精确度，但因其间接记录衍射谱，造成误差分析的困难和复杂性。测定点阵常数的系统误差来源有如下几方面。

1）仪器误差　仪器未能很好校准，如X射线管焦点位置、试样基准面及 2θ 位置、计数管扫描平面的水平、计数管与试样转动角速度比的准确性等。

2）入射线引起的误差　入射线的色散（非单一波长，有一波长范围）和角度因子共同作用使线形不对称；入射线的发散等。

3）试样引起的误差　试样是平板状，不能与聚焦圆重合而散焦；试样表面与衍射仪轴不重合；试样对X射线有一定的透明度，吸收系数越小X射线穿透越深，相当于试样表面偏离衍射仪轴。

4）测试方法引起的误差　连续扫描时由于扫描速度、记录仪时间常数、记录纸角度标记等造成衍射角误差；

5）定峰法　衍射仪法从仪器测得的强度曲线确定峰位，需合理选择定峰法：①当衍射峰很明锐时，直接取峰顶的角度位置为峰位；②当衍射峰较漫散且峰形中部以上较对称时，可用弦中点法，即：在背底以上最大强度的40%～80%段内，每隔10%的最大强度取一弦中点，以各弦中点角位置的算术平均值为峰位。

2.2 精确测定点阵常数的方法

常用于减少和消除误差的方法包括：精确的测试技术、内标法和测试结果的数据处理方法。

2.2.1 精确的测试技术

根据德拜-谢乐法误差来源的分析，从试样、设备和测试方法等方面限制误差的产生，就可得到相当高精度的点阵常数值。斯特劳曼尼斯（M.E.Straumanis）等对精确试验提出了一系列应达到的要求：

1）相机　相机直径应大于57.3 mm，入射光阑直径小于0.5 mm，采用不对称法安装底片（用单面乳胶底片）；

2）试样：取用直径小于0.1 mm的 Be-Li-B 玻璃（对X射线‘透明’）细丝，将试样细粉粘于其上，制成直径小于0.8 mm的试样，以减少吸收的影响；

3）试样安装　用读数显微镜观察并调整试样，使其轴高度准确地与相机轴重合（偏心小于0.01 mm），以限制试样偏心误差；

4）底片测量　线对间距的测量精度应达0.01 mm（对应相机直径57.3 mm），为此需使用有相应精度的比长仪，测量3～6次取平均值；

5）在整个曝光和测量过程中应保持环境温度恒定，其允许波动在±0.1℃以内；

6）测算的点阵常数应作折射修正。设物质的折射率 $n=1-\delta$，式中 δ 表达式为：

$$\delta=2.71\times10^{-6}\lambda^2\rho\frac{\sum Z}{\sum A} \qquad (9.3\text{-}6)$$

式中，λ 为波长；ρ 为物质的密度；ΣA 为一个晶胞内的总原子数；ΣZ 为一个晶胞内的总电子数。若其他所有系统误差均已消除的点阵常数为 a_0，再经折射修正的点阵常数为 a_{0C}，对立方晶系则有：

$$a_{0C}=a_0(1+\delta) \qquad (9.3\text{-}7)$$

严格地应用斯特劳曼尼斯法，选取 $\theta>80°$ 的衍射线计算点阵常数，加以折射修正，即可得到精确到 0.5×10^{-5}（$\Delta a/a$）的点阵常数值。

2.2.2 内标法

斯特劳曼尼斯法对试验条件和测试者的技巧都提出了极为严格的要求，对一般的测量工作，如不同试样点阵常数的相对比较，内标法则是较为简便、且能达到相当精度的方法。内标法就是用一种已知精确点阵常数的物质来标定底片或衍射谱，选用的标准物质一般是 Si、SiO_2，对点阵常数较大的物质则用结晶良好的 As_2O_3（立方晶体，$a=1.107\ 43$ nm）。若试样是粉末，就将标样与待测试样均匀混合，若试样为块状，可将标样嵌入试样表面的凹槽内，其表面与试样表面齐平。将这种试样用德拜法或衍射仪法测量，试样和标样的衍射线条将同时出现在衍射谱上，用定性方法将其区分。根据标样已知的精确点阵常数计算标准的面间距 d_{SC}，再测定衍射谱上标样的各衍射角 θ_S 及待测试样的衍射角 θ。设试样各衍射线对应的面间距为 d，根据布拉格方程有：

$$d=\frac{\sin\theta_S}{\sin\theta}d_{SC} \qquad (9.3\text{-}8)$$

按上式根据计算的 d_{SC}、测量的 θ_S 及 θ 来计算 d 值就是经内标修正的了（应取与 θ 相近并能明确分离的 θ_S 计算）。也可由计算的 d_{SC} 和测量的 θ_S 制备 $1/d_{SC}\sim\sin\theta_S$ 标定直线（或建立直线方程），将测得的 θ 代入求得对应的 d 值（见图9.3-2）。内标法的缺点是其精度受内标物本身点阵常数精度的限

制。

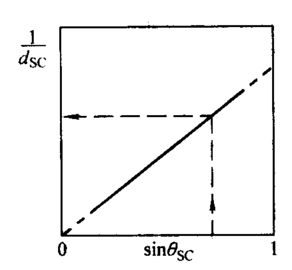


图 9.3-2 $1/d_{SC} \sim \sin\theta_S$ 标定直线

2.2.3 测试结果的数据处理

根据系统误差的规律性及偶然误差的统计分布特点，使我们能通过数据处理的方法消除其影响得到精确的点阵常数值。

(1) 图解外推法

式 (9.3-3) 和式 (9.3-5) 表明 d 值的相对误差与一 θ 的函数呈直线关系，此函数 $f(\theta)$ 称外推函数，其特点是在 $\theta=\pi/2$ 时，$f(\theta)=0$。对立方晶体，$\Delta d/d=\Delta a/a$，则有如式 (9.3-4) 的关系式。设 a_0 是精确的点阵常数值，$\Delta a=a-a_0$，当 Δa 很小时，可认为 $\Delta a/a=(a-a_0)/a_0$，则：

$$a_i=a_0+a_0K\cos^2\theta_i \tag{9.3-9}$$

a_i 是在各 θ_i 角度的衍射线算得的点阵常数，由这些测量值绘出 $a_i\sim\cos^2\theta_i$ 关系图，用直线外推法求得相应于 $\cos^2\theta=0$ 时的点阵常数，即 a_0。如图 9.3-3 所示。为提高外推法的精度，应尽可能取较多的高角区线条（对 $f(\theta)=\cos^2\theta$，$\theta>60°$；对 N-R 函数，$\theta>30°$），且在 $\theta\geq80°$ 处至少有一根可靠的衍射线。为此，一般应用未经滤波的辐射，以便 K_β 线亦参加衍射，还可用特殊的合金靶或用不同靶的光管两次曝光的方法，增加高角区衍射线。用衍射仪测定点阵常数时，运用外推法需特别慎重。因由仪器调整、测量记录系统滞后以及入射线垂直发散等造成的误差都不能用外推法消除，所以应在这些因素得到控制后才能应用。表 9.3-1 列出铅的粉末花样数据，图 9.3-3 为按表列数据绘制的 $a\sim\cos^2\theta$ 外推直线。

表 9.3-1 铅的粉末花样数据

线号	辐射	θ/ (°)	hkl	$\cos^2\theta$	a/0.1 nm
1	K_{α_1}	67.080	531	0.151 7	4.947 7
2	K_{α_2}	67.421	531	0.147 4	4.947 6
3	K_{α_1}	69.061	600	0.127 7	4.948 5
4	K_{α_2}	69.467	600	0.123 0	4.947 5
5	K_{α_1}	79.794	620	0.031 4	4.950 0
6	K_{α_2}	80.601	620	0.026 7	4.950 3

注：试样：Pb（光谱纯），温度：25℃，辐射：CuK_α；
相机：Debye 相机（直径 114.6 mm），不对称装法。

对非立方晶体，如六方和四方晶系，其面间距决定于 a 和 c 两个参数，需从 $00l$ 线条求 c，从 $hk0$ 线条求 a，分别应用外推法求 a_0 和 c_0。显然这需要较大线性区的外推函数，若在 $\theta\geq80°$ 处无适当衍射线时，则难以用外推法求得精确的点阵常数值。

(2) 最小二乘方法

用图解外推法求测精确的点阵常数值，由于偶然误差的存在，人工描绘外推直线有其不唯一性，为消除这种人为因素的影响，可用最小二乘方法作直线拟合，求出最佳的外推直线，将偶然误差减至最低。

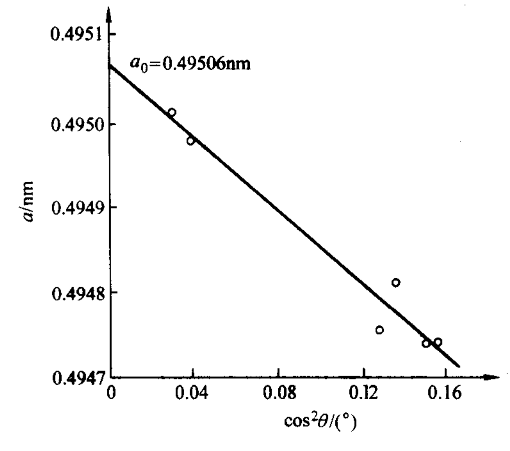


图 9.3-3 铅的 $a\sim\cos^2\theta$ 外推直线

Cohen 以 $\sin^2\theta$ 作为求最佳值的对象（因 θ 是直接测量数据），求出 $\Delta\sin^2\theta$ 的表达式，代入布拉格方程，列出一组正则方程，解此方程组，计算精确的点阵常数值。对立方晶系，其计算式如下：

$$A=\frac{\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i\sin^2\theta_i)\times\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2-\sum_{i=1}^{n}(\delta_i\sin^2\theta_i)\times\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i\delta_i)}{\sum_{i=1}^{n}\alpha_i^2\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2-\left[\sum_{i=1}^{n}(\alpha_i\delta_i)\right]^2} \tag{9.3-10}$$

由 A 可计算立方晶体的 a_0：

$$a_0=\frac{\lambda}{2\sqrt{A}} \tag{9.3-11}$$

式中，$\alpha_i=h_i^2+k_i^2+l_i^2$，$\delta_i=\sin^2 2\theta_i$，$n$ 是所取的衍射线数。若取 N-R 外推函数，则 $\delta_i=\sin^2 2\theta_i\left(\frac{1}{\sin\theta_i}+\frac{1}{\theta_i}\right)$。

对非立方晶系，如四方和六方晶系，需解三元线性方程组：

$$\begin{aligned}\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\sin^2\theta_i&=A\sum_{i=1}^{n}\alpha_i^2+C\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\gamma_i+D\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\delta_i\\ \sum_{i=1}^{n}\gamma_i\sin^2\theta_i&=A\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\gamma_i+C\sum_{i=1}^{n}\gamma_i^2+D\cdot\sum_{i=1}^{n}\gamma_i\delta_i\\ \sum_{i=1}^{n}\delta_i\sin^2\theta_i&=A\sum_{i=1}^{n}\alpha_i\delta_i+C\sum_{i=1}^{n}\gamma_i\delta_i+D\sum_{i=1}^{n}\delta_i^2\end{aligned} \tag{9.3-12}$$

对四方晶系：$A=\frac{\lambda^2}{4a_0^2}$，$C=\frac{\lambda^2}{4c_0^2}$，$\alpha_i=h_i^2+k_i^2$，$\gamma_i=l_i^2$，$\delta_i=\sin^2 2\theta_i$。

对六方晶系：$A=\frac{\lambda^2}{3a_0^2}$，$C=\frac{\lambda^2}{4c_0^2}$，$\alpha_i=h_i^2+h_ik_i+k_i^2$，$\gamma_i=l_i^2$，$\delta_i=\sin^2 2\theta_i$。

解方程组 (9.3-12) 就可从 A 和 C 求得点阵常数。

在应用 Cohen 法时要注意，必须取同一波长 λ 对应的 $\sin\theta$ 值，而衍射谱线常含有可分离的 $K_{\alpha 1}$、$K_{\alpha 2}$ 及 K_β 线条，应将它们的衍射角转换成同一波长，如统一取 $K\alpha_1$ 谱，则 $K\alpha_2$ 及 $K\beta$ 线条的衍射角应作如下转换：

$$\sin\theta_{K\alpha_1}=\frac{\lambda_{K\alpha_1}}{\lambda_{K\alpha_2}}\sin\theta_{K\alpha_2},\quad \sin\theta_{K\alpha_1}=\frac{\lambda_{K\alpha_1}}{\lambda_{K\beta}}\sin\theta_{K\beta}。$$

最后计算点阵常数时，则用 $K\alpha_1$ 的波长。

(3) 线对法



为使衍射仪法的点阵常数测定结果不受仪器零位误差和记录仪误差的影响，S.Popovic 提出了线对法，可在仪器未经精确准直的条件下获得相当高精度的点阵常数值，对一般的分析工作及点阵常数的相对比较非常适用。

对立方晶系，取两根衍射线，$h_1k_1l_1$、$h_2k_2l_2$，$m_1 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$，$m_2 = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2$，则有：

$$a^2 = \frac{B_1 - B_2\cos\delta}{4\sin^2\delta} \qquad (9.3\text{-}13)$$

式中，$B_1 = m_1\lambda_1^2 + m_2\lambda_2^2$，$B_2 = 2\lambda_1\lambda_2\sqrt{m_1m_2}$，$\delta = \theta_2 - \theta_1$。式（9.3-13）即为线对法的基本公式。测定待测试样同一谱线上对应相同或不同波长的两根衍射线，根据它们衍射角的差值、晶面指数及波长就可计算精确的点阵常数值。所得点阵常数的相对误差为：

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\cos\theta_1\cos\theta_2}{\sin\delta}\Delta\delta \qquad (9.3\text{-}14)$$

式中，$\Delta\delta = \Delta\theta_2 - \Delta\theta_2$，$\Delta\theta_2$ 和 $\Delta\theta_1$ 分别是 θ_2 和 θ_1 的系统误差。可见选用高角度的衍射线与适当大的 δ 配合，尽量提高衍射角的测量精度，就能得到相当准确的点阵常数。若用 θ_1、$\theta_2 > 50°$，$\delta > 15°$的衍射线对，这时 θ_1、θ_2 的系统误差是同向的，可认为 $\Delta\delta < |\Delta\theta_1|$ 及 $|\Delta\theta_2|$，若 $\Delta\delta \approx \pm 0.002°$，其$\frac{\Delta a}{a}$优于 0.5×10^{-4}，这已能满足许多应用的要求，采用多线对求值后取平均也是提高精度的途径。

编写：漆　璿（上海交通大学）

第4章 宏观应力测定

1 基本原理

1.1 残余应力的概念及其分类

残余应力是指当产生应力的各种因素不复存在时，由于形变、相变、温度或体积变化不均匀存留在构件内部而自身保持平衡的应力。根据应力平衡的空间范围此应力可分为三类，该分类法是1979年德国学者马赫劳赫提出并已在国际上被认可。图9.4-1是此分类法的示意图。

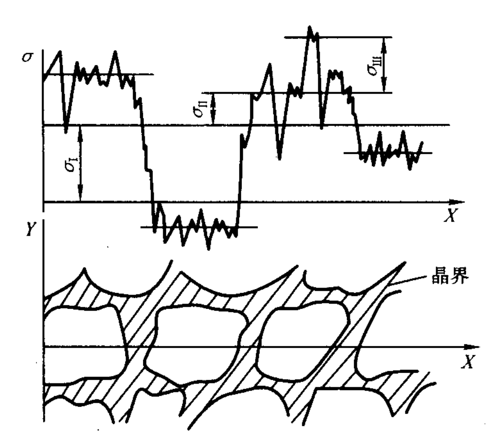


图9.4-1 残余应力分类示意图

第一类内应力（记为 σ_I）：在物体宏观体积范围内存在并平衡的应力，如表面和内部，截面变化处，不均匀变形或温度变化的部位等。此类应力的平衡遭到破坏时，构件的宏观体积会发生变化。这种应力又称"宏观应力"或"残余应力"，其衍射效应是使衍射线位移。

第二类内应力（记为 σ_{II}）：在少量晶粒范围内平衡的应力，如不同取向的晶粒之间或不同物相的晶粒之间存在的应力。此类应力的释放也会引起尺寸的变化。这种应力又称"微观应力"，其衍射效应是使衍射线宽化，在某些情况下也会引起衍射线位移。

第三类内应力（记为 σ_{III}）：在若干原子范围内存在并平衡的应力，如各种晶体缺陷（位错、空位、间隙原子等）周围的应力场。此类应力的释放不会造成构件的尺寸变化。这种应力又称"晶格畸变"，或与第二类应力合称"微观应力"，其衍射效应是使衍射强度降低。

1.2 宏观应力测定原理

在三类应力中，宏观应力对构件的性能有不容忽视的作用，如强度、抗应力腐蚀性能、疲劳强度以及尺寸稳定性等。测定残余应力，对控制各类加工工艺，检查表面强化或调整应力工序的工艺效果有重要的实际意义。宏观应力的测定方法和设备已得到较为充分的研究并被广泛应用。

残余应力属弹性应力，X射线衍射法通过测量弹性应变来求得应力值。对理想的多晶体（晶粒细小均匀、无择优取向），在无宏观应力的状态下，不同方位同族晶面的面间距是相等的。而当平衡着一宏观应力 σ_Φ 时，不同晶粒的同族晶面面间距 d 随晶面方位及应力的大小发生有规律的变化，如图9.4-2所示。显然，在晶面间距随方位的变化率和作用应力之间存在一定的函数关系，这是应力测定方法的基础。可以认为，晶面间距的相对变化 $\Delta d/d$ 反映了由残余应力所造成的面法线方向上的弹性应变，即：$\varepsilon_{\Phi\Psi}=\Delta d/d$。$\Delta d/d$ 可用X射线衍射法测定；根据弹性力学的基本原理能建立待测残余应力 σ_Φ 与空间某方位上的应变 $\varepsilon_{\Phi\Psi}$ 之间的关系。一般，若构件中内应力沿垂直于表面方向的变化很小，而X射线的穿透深度较浅（约10 μm数量级），可以认为 σ_Φ 是在自由表面（表面法线方向的正应力和切应力为零）内平行于表面的应力，即假定为平面应力状态。由此得出X射线衍射法测定宏观残余应力的基本公式：

$$\sigma_\Phi=\frac{E}{1+\nu}\times\frac{\partial\varepsilon_{\Phi\Psi}}{\partial\sin^2\psi} \tag{9.4-1}$$

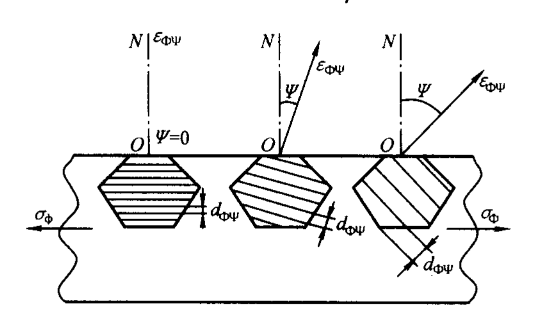


图9.4-2 宏观应力与不同方位同族晶面面间距的关系

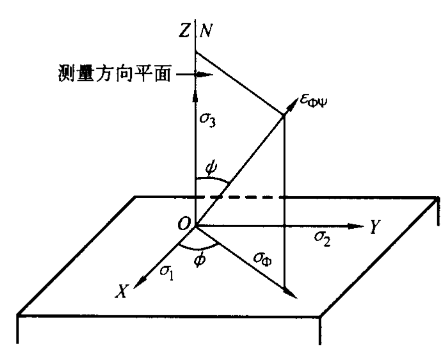


图9.4-3 宏观应力测定坐标系

式中各符号的含义见图9.4-3，σ_Φ 为待测应力，Φ 是其与主应力之间的夹角；ON 为试样表面法线；ON 与 σ_Φ 构成的平面称"测量方向平面"；$\varepsilon_{\Phi\psi}$是此平面上某方向上的应变，它与 ON 间的夹角为 Ψ。E和 ν 分别是材料的弹性模量和泊松比。可见，只要知道材料的弹性常数，测定 $\varepsilon_{\Phi\psi}$ 随 $\sin^2\Psi$ 的变化率，就可得出待测应力 σ_Φ。根据布拉格方程的微分式，将 $\varepsilon_{\Phi\psi}$ 转换成衍射角的变化：

$$\frac{\partial\varepsilon_{\Phi\Psi}}{\partial\sin^2\Psi}=-\frac{\cot\theta_0}{2}\left(\frac{\partial 2\theta_{\Phi\Psi}}{\partial\sin^2\Psi}\right) \tag{9.4-2}$$

式中 θ_0 是无应力时选定晶面的半衍射角，$2\theta_{\Phi\psi}$是该晶面 $\Phi\psi$ 方位上的衍射角。又因 σ_Φ 是一定值，所以 $\varepsilon_{\Phi\psi}$ 与 $\sin^2\Psi$ 呈线性关系，式（9.4-1）变化为：

$$\sigma_\Phi=-\frac{E}{2(1+\nu)}\times\cot\theta_0\frac{\Delta 2\theta_{\Phi\Psi}}{\Delta\sin^2\Psi} \tag{9.4-3}$$

$$\sigma_\Phi=-\frac{E}{2(1+\nu)}\cot\theta_0\times\frac{\pi}{180^\circ}\frac{\Delta 2\theta_{\Phi\Psi}}{\Delta\sin^2\Psi} \tag{9.4-4}$$



式（9.4-3）中衍射角以“弧度”为单位，式（9.4-4）中衍射角的单位是常用的“度”。令式（9.4-4）中

$$K=-\frac{E}{2(1+\nu)}\times\cot\theta_0\times\frac{\pi}{180^\circ} \qquad (9.4\text{-}5)$$

$$M=\frac{\Delta 2\theta_{\Phi\Psi}}{\Delta\sin^2\Psi} \qquad (9.4\text{-}6)$$

则：
$$\sigma_\Phi = KM \qquad (9.4\text{-}7)$$

式中，K 称应力常数，它决定于材料的弹性性质（弹性模量 E、泊松比 ν）及所选衍射线的衍射角（亦即衍射面面间距及光源的波长）。例如：对钢铁材料，以基体铁素体相的应力代表构件承受的残余应力，若用 $CrK\alpha$ 辐射为光源（$\lambda=0.2291$ nm），取铁素体的 {211} 面测量，其应力常数 $K=-318$ MPa/（°）。晶体是各向异性的，不同 {hkl} 面的 E、ν 有不同的数值，所以不能直接用从机械方法测定的多晶弹性数据计算 K 值，而须用无应力试样加已知载荷的方法测算。常用材料的应力测试数据已有前人的大量工作积累，供参考使用。M 为 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 直线的斜率。由于 K 是负值，所以当 $M>0$，构件受压应力，当 $M<0$，则为张应力。若 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系失去线性，说明材料的状态偏离了应力测定基本公式推导要求的假定条件。如图 9.4-4 所示，图 9.4-4a 表示在 X 射线穿透深度范围内有明显的应力梯度时，$2\theta_{\Phi\psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系单调弯曲；图 9.4-4b 表面呈三维应力状态时，曲线呈 $+\Psi$ 和 $-\Psi$ 分裂的形态；图 9.4-4c 表示材料内存在严重织构时，曲线呈震荡态。在这些情况下，均须用特殊方法测算宏观应力。

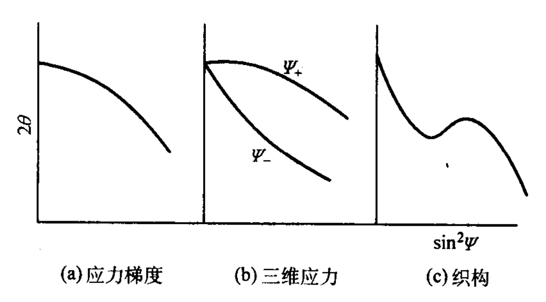


图 9.4-4 非线性的 $2\theta\sim\sin^2\psi$ 关系

2 宏观应力的测定方法

式（9.4-4）表明，欲求构件表面某确定方向上的残余应力 σ_Φ，必须在测定方向平面内测定至少两个不同 Ψ 方位的衍射角 $2\theta_{\Phi\Psi}$，求出 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 直线的斜率 M，为此需利用一定的衍射几何条件来确定和改变衍射面的方位 Ψ 并准确测定衍射峰位 $2\theta_{\Phi\Psi}$。本节介绍目前均采用的衍射仪应力测定法。

2.1 Ψ方位的确定方式

常用的方式有两种：同倾法和侧倾法。

2.1.1 同倾法（Ω-测角仪法）

同倾法的衍射几何特点是测量方向平面和扫描平面平行，测量方向平面的定义见图 9.4-3，扫描平面是指入射线、衍射面法线（ON′）及衍射线所在平面（亦称衍射方向平面）。此法可直接在衍射仪或专用的应力仪上实施，其设置 Ψ 方位的方式有两种：

1）固定 Ψ_0 法　此法通过设置 Ψ_0（入射线与待测表面法线 ON 夹角，见图 9.4-5）确定 Ψ 方位。X 射线垂直入射时，$\Psi_0=0°$。由 Ψ_0 和测得的衍射角 θ 计算 Ψ。当 Ψ_0 向衍射线方向转动时：

$$\Psi=(90°-\theta)+\Psi_0$$

当 Ψ_0 向相反方向转动时：

$$\Psi=(90°-\theta)-\Psi_0$$

此刻，当 $\Psi_0>(90°-\theta)$ 时，Ψ 为负值，藉此可检验是否存在 $\pm\Psi$ 分裂现象。

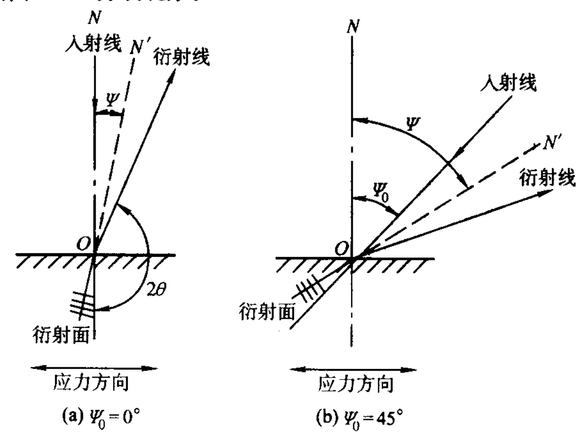


图 9.4-5 固定 Ψ_0 法

2）固定 Ψ 法　此法从衍射几何上直接确定衍射面的 Ψ 方位。如图 9.4-6 所示，当入射线和计数管轴线对称处于待测表面法线两侧，若计数管和试件以 2∶1 的角速度转动（$2\theta/\theta$ 扫描），所测衍射面必平行于表面，即：$\Psi=0$（图 9.4-6a）；从 $\Psi=0$ 的位置，令试件单独转过一角度 Ψ 后，再进行 $2\theta/\theta$ 扫描，就测得 $\Psi\neq0$ 方位上的 $2\theta_{\Phi\Psi}$（图 9.4-6b）。固定 Ψ 法是在 $2\theta/\theta$ 扫描条件下测出的衍射线形，其各点强度都来自同一方位的衍射面，有明确的物理意义。

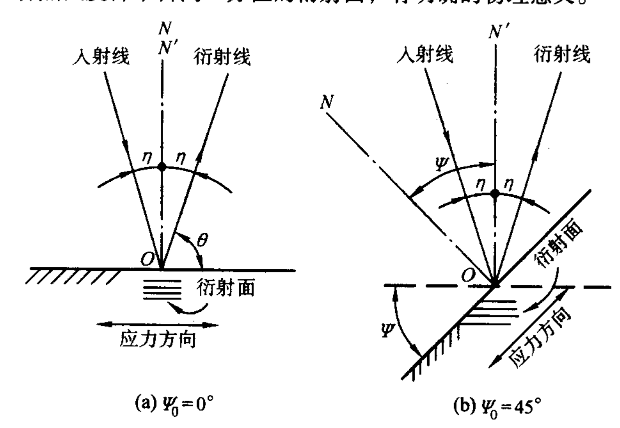


图 9.4-6 固定 Ψ 法

无论固定 Ψ_0 法或固定 Ψ 法，测量角度的取法都有如下两种：

1）0～45°法（或两点法）　Ψ_0 或 Ψ 选取 0°和 45°（或两个其他适当的角度），进行测定，由两点求得 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 直线的斜率 M。此法适用于已确认 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系有良好线性的情况下。为减少偶然误差，可在每个角度上测量二次（或更多次）后取 $2\theta_{\Phi\Psi}$ 的平均值计算。在固定 Ψ 的 0－45°法中，$\Delta\sin^2\Psi=0.5$，则式（9.4-7）简化为：$\sigma_\Phi=2K\Delta2\theta_{\Phi\Psi}$。

2）$\sin^2\Psi$ 法　由于 $2\theta_{\Phi\Psi}$ 测量中必然存在偶然误差，故仅用两点定斜率会给应力计算引入较大的误差，故可取多个 Ψ 方位进行测量，然后用最小二乘法求出最佳斜率 M。设 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系的最佳直线方程为：

$$2\theta_i=2\theta_0+M\sin^2\Psi_i \qquad (9.4\text{-}8)$$

式中，$2\theta_i$ 为相对于 Ψ_i 的测量值，$2\theta_0$ 为 $\Psi_i=0$ 时的测量

值。根据最小二乘法的原则，得斜率 M 的表达式：

$$M=\frac{n\sum(2\theta_i\sin^2\Psi_i)-(\sum2\theta_i)\times(\sum\sin^2\Psi_i)}{n\sum\sin^4\Psi_i-(\sum\sin^2\Psi_i)^2} \tag{9.4-9}$$

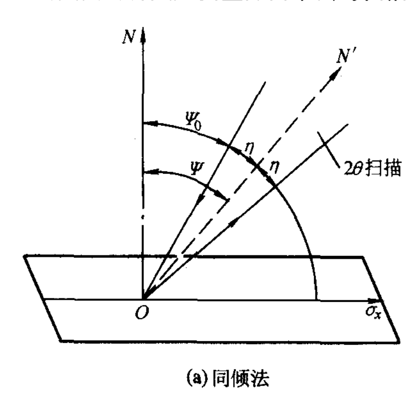
式中，n 为测量点数，一般取 $n\geqslant4$，$i=1\sim n$。固定 Ψ 法常取 $\Psi=0°$、25°、35°、45°；固定 Ψ_0 法则可按实际的 θ 值计算合适的 Ψ_0，使 $\sin^2\Psi$ 数据分布均匀。在用计算机处理数据时，还可取更多测点以得较精确的 M 值。

同倾法中，在多数情况下入射线和衍射线对试件表面法线不对称配置，使它们在试样内的路径不同，吸收效应亦不相同，因而衍射峰须经吸收校正。光路的不对称配置还使衍射线散焦严重，为此常用平行光束法，这也造成较大的强度损失。但平行光束法的优点是对试样表面的垂直设置误差不敏感。

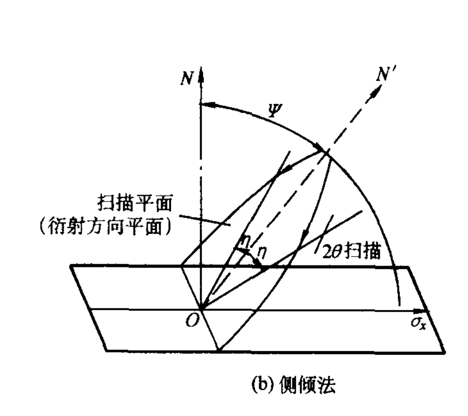
2.1.2 侧倾法

区别于同倾法，侧倾法的特点是测量方向平面与扫描平面垂直，图 9.4-7 表明这两种方法衍射几何的差别。可以看出，同倾法中，Ψ 或 Ψ_0 的变化受 θ 角大小的制约，在固定 Ψ 法中，Ψ 的变化范围是 $0°\sim\theta$，在固定 Ψ_0 法中，Ψ_0 的变化范围是 $0°\sim(2\theta-90°)$。加之获取完整的衍射峰须足够的扫描范围，且计数管不可能接收与试样表面平行的衍射线，实际的允许变化范围还要小些。这就限制了同倾法在形状复杂和衍射角偏小等情况下的应用。

侧倾法设置 Ψ 方位的方式属固定 Ψ 法。因测量方向平面与扫描平面垂直，相互间无制约作用，克服了同倾法上述的缺点。另外，此法中入射线和衍射线始终对称配置于测量方向平面两侧，因而在任何 Ψ 条件下（包括 $\pm\Psi$），均可使用发散光源，并无需对强度作吸收校正，简化了数据处理过程，也提高了测量的精度。所以侧倾法是被推荐应用的方法。



(a) 同倾法



(b) 侧倾法

图 9.4-7 同倾法与侧倾法的比较

表 9.4-1 列出用侧倾法的 $\sin^2\Psi$ 法测定碳/铝复合板复铝层纵向应力的数据，光源为 $CuK\alpha$ 辐射，选定铝的 {422} 面进行测定。测得的 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系见图 9.4-8。

表 9.4-1 固定 Ψ 的 $\sin^2\Psi$ 法应力测定数据举例

i	Ψ_i/(°)	$\mathrm{Sin}^2\Psi_i$	$2\theta_i$/(°)	$2\theta_i\mathrm{Sin}^2\Psi_i$/(°)	$\mathrm{Sin}^4\Psi_i$
1	0	0	137.49	0	0
2	25	0.178 6	137.45	24.548 6	0.031 9
3	35	0.329 0	137.40	45.204 6	0.108 2
4	45	0.50	137.30	68.65	0.25
Σ		1.007 6	549.64	138.403 2	0.390 1

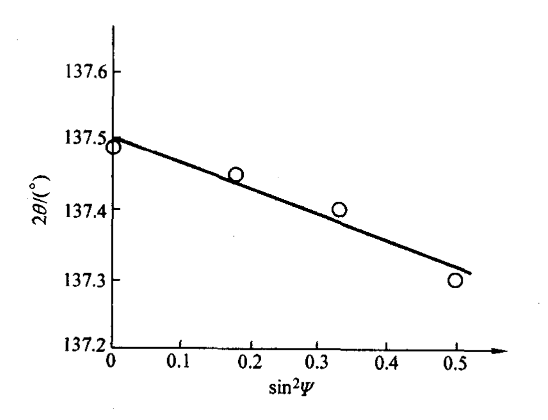


图 9.4-8 $2\theta_{\Phi\Psi}\sim\sin^2\Psi$ 关系

将表列数据代入式（9.4-8），得：

$$M=\frac{4\times138.403\,2-549.64\times1.007\,6}{4\times0.390\,1-(1.007\,6)^2}=-0.375\,2$$

按附录中给出的铝 {422} 面的弹性常数及衍射角知其 K 值为 -179 MPa/(°)，将 K 及 M 代入式（9.4-7）得残余应力值：

$$\sigma_\Phi=KM=67.2\text{ MPa}$$

2.2 定峰法

由于应力引起不同方位上的晶面间距变化是很小的，表 9.4-1 中的数据表明必须准确测定衍射角才能保证应力测定的精度，故其定峰法可取与点阵常数精确测定相同的方法。但因宏观应力测定更着眼于衍射角随晶面方位的相对变化而非其绝对值，就有更多的定峰法可供选用。

2.2.1 半高法

将衍射峰最大强度一半处的峰宽中点所对应的衍射角作为衍射峰位，具体求法见图 9.4-9。首先做峰两侧背底连线，过峰顶做平行于背底的切线，与两线等距的平行线交峰形轮廓线于两点 M、N，MN 中点 O 的坐标即峰位 $2\theta_{\Phi\Psi}$（见图 9.4-9a）。若衍射峰的 $K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 明显分离，可依 $K\alpha_1$ 衍射线定峰，为避免 $K\alpha_2$ 线的影响，取距峰顶 1/8 高处的中点作为峰位（见图 9.4-9b）。半高法定峰用于峰形较为明锐的情况下。

2.2.2 抛物线法

当峰形较为漫散时，用半高法易引起较大误差，则可将峰顶部假定为抛物线形，用测得的强度数据拟合抛物线，其最大值对应的 $2\theta_P$ 即为峰位。

1）三点抛物线法　如图 9.4-10a 所示，在峰顶部（大于85%最大强度处）取三个测点，其间隔 $\Delta2\theta=2\theta_3-2\theta_2=2\theta_2-2\theta_1$，分别测定各点处的衍射强度 I_1、I_2、I_3，$A=I_2-$

I_1，$B = I_2 - I_3$，根据抛物线方程得求取峰值 $2\theta_P$ 的计算式：

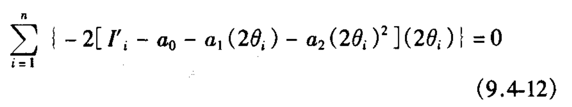
$$2\theta_P = 2\theta_1 + \frac{\Delta 2\theta}{2} \times \frac{3A + B}{A + B} \tag{9.4-10}$$

2）抛物线拟合法　为消除强度测量偶然误差的影响，可取多测点（测点数 $n \geqslant 5$），用拟合法求出最佳抛物线的极值即为峰位。设在测点 $2\theta_i$ 处的强度最佳值为 I_i，则抛物线方程为：

$$I_i = a_0 + a_1(2\theta_i) + a_2(2\theta_i)^2 \tag{9.4-11}$$

按最小二乘方法列出正则方程：

$$\sum_{i=1}^{n} \{-2[I'_i - a_0 - a_1(2\theta_i) - a_2(2\theta_i)^2]\} = 0$$

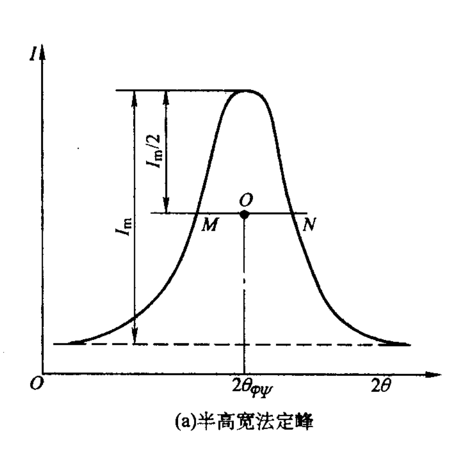


$$\sum_{i=1}^{n} \{-2[I'_i - a_0 - a_1(2\theta_i) - a_2(2\theta_i)^2](2\theta_i)\} = 0 \tag{9.4-12}$$

$$\sum_{i=1}^{n} \{-2[I'_i - a_0 - a_1(2\theta_i) - a_2(2\theta_i)^2] \times (2\theta_i)^2\} = 0$$

式中 I'_i 为测点 $2\theta_i$ 处的强度实测值。解方程组（9.4-12）得出系数 a_1、a_2，代入下式，得到峰值 $2\theta_P$：

$$2\theta_P = -\frac{a_1}{2a_2} \tag{9.4-13}$$

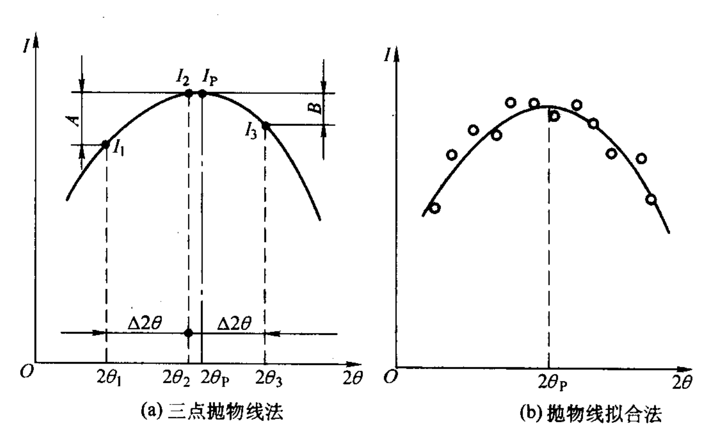


(a)半高宽法定峰

I
$I_m/8$
I_m
O
$2\theta_{\varphi\psi}$
2θ

(b) 1/8高宽法定峰

图 9.1-9　半高法定峰



(a) 三点抛物线法　　(b) 抛物线拟合法

图 9.1-10　抛物线法定峰

编写：漆　璿（上海交通大学）



第5章 X射线衍射线形分析

材料中的一些晶体缺陷与它们的性能有密切的关系，其中如：亚晶（嵌镶块）界面促进溶质原子聚集和第二相析出，亚晶细化使金属强度提高；微观应力影响材料的韧性和疲劳抗力；层错与某些特殊类型的相变及材料的加工硬化特性有关。这些晶体缺陷独特的衍射效应是影响衍射线形（宽化及不对称），故可通过线形分析对它们进行研究。

1 衍射线的宽化

待测试样的实测衍射线形称仪测曲线，它决定于试样本身的物理状态（亚晶尺寸、微观应力等）及试验条件（光源的发散度、狭缝系统等），前者造成的线宽称物理宽化（或本质宽化），后者称几何宽化（或工具宽化）。可以认为仪测曲线 $h(2\theta)$ 是物理曲线 $f(2\theta)$ 和工具曲线 $g(2\theta)$ 的卷积，其表达式为：

$$h(2\theta)=f(2\theta)*g(2\theta) \tag{9.5-1}$$

设 B、b、β 分别为仪测曲线、工具曲线和物理曲线的积分宽度，它们间的关系为：

$$B=\frac{b\beta}{\int_{-\infty}^{+\infty}g(2\theta)f(2\theta)d(2\theta)} \tag{9.5-2}$$

在本质宽化中，各物理因素的叠加亦遵循卷积关系。若 $M(2\theta)$、$N(2\theta)$ 分别为亚晶细化和微观应力的宽化函数，其相应的积分宽度分别为 β_D 和 β_ε，它们与 β 之间也存在类似上式的关系：

$$\beta=\frac{\beta_D\beta_\varepsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty}M(2\theta)N(2\theta)d(2\theta)} \tag{9.5-3}$$

上列三式是线形分析的基本公式，根据以上关系获得 β_D 和 β_ε 后，即可代入下列各式计算亚晶尺寸 D 和平均的微观应变 $\bar{\varepsilon}$：

$$\beta_D=\frac{K\lambda}{D\cos\theta} \tag{9.5-4}$$

$$\beta_\varepsilon=4\bar{\varepsilon}\tan\theta \tag{9.5-5}$$

式中，K 为常数，多取为1；λ 为波长；D 为垂直于所取衍射峰对应晶面方向上的亚晶尺寸，单位与 λ 一致；θ 为所取衍射峰的半衍射角；β_D 和 β_ε 的单位均为弧度。

由层错所造成的衍射线宽化，包含在亚晶宽化中，即有效的亚晶尺寸（D_{eff}）可分解为亚晶宽化和层错宽化两部分，如对面心立方晶体，Warren 给出计算复合层错概率 P_{sf} 的实用关系式：

$$-\left(\frac{dA_L^S}{dL}\right)_{111}=\left(\frac{1}{D_{eff}}\right)_{111}=\frac{1}{D}+\frac{P_{sf}}{a}\times\frac{\sqrt{3}}{4} \tag{9.5-6}$$

$$-\left(\frac{dA_L^S}{dL}\right)_{200}=\left(\frac{1}{D_{eff}}\right)_{200}=\frac{1}{D}+\frac{P_{sf}}{a} \tag{9.5-7}$$

式中 $\left(\frac{dA_L^S}{dL}\right)_{111}$ 及 $\left(\frac{dA_L^S}{dL}\right)_{200}$ 分别是111和200线形傅里叶亚晶细化系数在 $L=0$ 处的微分（见后傅立叶分析部分）；$(D_{eff})_{111}$ 和 $(D_{eff})_{200}$ 为111、200面法向的有效晶块尺寸；D 是真实的亚晶尺寸；a 是点阵常数；$P_{sf}=1.5\alpha+\beta$，称复合层错概率，α 为形变层错概率，β 为生长层错概率（或孪生层错概率）。

利用待测试样111、200或400、222线对间距与退火态相应线对间距的差值还可计算 α（式中 2θ 单位为°）：

$$\Delta(2\theta_{200}-2\theta_{111})^\circ=\frac{-90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2}\left(\frac{\tan\theta_{200}}{2}+\frac{\tan\theta_{111}}{4}\right) \tag{9.5-8}$$

$$\Delta(2\theta_{400}-2\theta_{222})^\circ=\frac{+90\sqrt{3}\alpha}{\pi^2}\left(\frac{\tan\theta_{400}}{4}+\frac{\tan\theta_{222}}{8}\right) \tag{9.5-9}$$

2 线形分析方法

2.1 近似函数法

线形分析的关键问题是从实测的仪测曲线和工具曲线分离出物理曲线，再将物理曲线分解为各因素的宽化。可供选择的方法有：近似函数法、傅里叶分析法和方差法等。其中傅立叶分析法较为严格准确，但近似函数法更为简单易行，且实际工作中往往只需了解亚晶尺寸、微观应力或层错概率的相对变化，并不注重其绝对值的大小，因而近似函数法得到更广泛的应用。此法的步骤如下：

1）测定线形　仪测曲线和工具曲线分别从待测试样和标样测得；标样应与试样成分相同，但需经充分退火，保证亚晶尺寸大于200 nm，且无微观应力，使其衍射线无物理宽化；测量时尽可能选取高角度线条，以使宽化效果明显；采取步级扫描（阶梯扫描）方式，便于数据处理。

2）$K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 分峰　将测得的衍射线进行 $K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 分峰，获得单一的 $K\alpha_1$ 衍射线形，计算各自的积分宽度 B 和 b。分峰可采用 Rachinger 法，一般全自动衍射仪带有分峰程序。

3）选取适当的近似函数　有三种钟罩形函数是常被选用的：

$$e^{-\alpha_1x^2},\ \frac{1}{1+\alpha_2x^2},\ \frac{1}{(1+\alpha_3x^2)^2}$$

选择的方法有：尝试法，拟合离散度法，积半比法等。选定近似函数后，即可由 B 和 b 求得 β。表9.5-1列出五种近似函数组合下，B、b、β 的关系式。

表9.5-1　近似函数组合及其 B、b、β 的关系式

No	$f(x)$	$g(x)$	β、B、b 之间的关系式
1	$e^{-\alpha_1x^2}$	$e^{-\alpha_2x^2}$	$\frac{\beta}{B}=\sqrt{1-\left(\frac{b}{B}\right)^2}$
2	$\frac{1}{1+\alpha_1x^2}$	$\frac{1}{1+\alpha_2x^2}$	$\frac{\beta}{B}=1-\frac{b}{B}$
3	$\frac{1}{(1+\alpha_1x^2)^2}$	$\frac{1}{1+\alpha_2x^2}$	$\frac{\beta}{B}=\frac{1}{2}\left(1-\frac{b}{B}+\sqrt{1-\frac{b}{B}}\right)$
4	$\frac{1}{1+\alpha_1x^2}$	$\frac{1}{(1+\alpha_2x^2)^2}$	$\frac{\beta}{B}=\frac{1}{2}\left(1-4\frac{b}{B}+\sqrt{8\frac{b}{B}+1}\right)$
5	$\frac{1}{(1+\alpha_1x^2)^2}$	$\frac{1}{(1+\alpha_2x^2)^2}$	$B=\frac{(b+\beta)^3}{(b+\beta)^2+b\beta}$

注：表中 x 表示衍射角 2θ。

4）进行亚晶细化和微观应力两种宽化的分离。严格选定 $M(2\theta)$ 和 $N(2\theta)$ 的近似函数类型是比较困难的，只能凭经验判定，这也是近似函数法的缺陷。β、β_D、β_ε 之间的关系类同于 B、b、β 之间的关系，表9.5-2列出五种近似函数组合下，β、β_D、β_ε 的关系式。



表 9.5-2 近似函数组合及其 β、β_D、β_ε 的关系式

No	$M(x)$	$N(x)$	β、β_D、β_ε 之间的关系式
1	$\frac{1}{1+\alpha_1 x^2}$	$\frac{1}{1+\alpha_2 x^2}$	$\beta=\beta_D+\beta_\varepsilon$
2	$e^{-\alpha_1 x^2}$	$e^{-\alpha_2 x^2}$	$\beta=\sqrt{\beta_D^2+\beta_\varepsilon^2}$
3	$\frac{1}{1+\alpha_1 x^2}$	$\frac{1}{(1+\alpha_2 x^2)^2}$	$\beta=\frac{(\beta_D+2\beta_\varepsilon)^2}{\beta_D+4\beta_\varepsilon}$
4	$\frac{1}{(1+\alpha_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{1+\alpha_2 x^2}$	$\beta=\frac{(2\beta_D+\beta_\varepsilon)^2}{4\beta_D+\beta_\varepsilon}$
5	$\frac{1}{(1+\alpha_1 x^2)^2}$	$\frac{1}{(1+\alpha_2 x^2)^2}$	$\beta=\frac{(\beta_D+\beta_\varepsilon)^3}{(\beta_D+\beta_\varepsilon)^2+\beta_D\beta_\varepsilon}$

注：表中 x 表示衍射角 2θ。

为进行此项分离，需测出至少两组衍射线形，才可解得 β_D 和 β_ε。例如表 9.5-2 中第一种组合，$\beta=\beta_D+\beta_\varepsilon$，将式（9.5-4）和式（9.5-5）代入得：

$$\beta=\frac{\lambda}{D\cos\theta}+4\bar{\varepsilon}\tan\theta$$

上式可变为：

$$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}=\frac{1}{D}+4\bar{\varepsilon}\,\frac{\sin\theta}{\lambda} \tag{9.5-10}$$

式（9.5-10）表明，$\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}$ 与 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 呈线性关系。对等轴晶材料，取两组以上的衍射线，作 $\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}\sim\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 关系直线，则其截距为 $\frac{1}{D}$，斜率为 $4\bar{\varepsilon}$。对非等轴晶材料，需测同族晶面的不同级衍射（如 110 及 220 衍射），所得 D 值是垂直于该晶面方向上的亚晶尺寸。

若为表中第二种组合，$\beta^2=\beta_D^2+\beta_\varepsilon^2$，将式（9.5-4）（9.5-5）代入得：

$$\left(\frac{\beta\cos\theta}{\lambda}\right)^2=\frac{1}{D^2}+16\bar{\varepsilon}^2\left(\frac{\sin\theta}{\lambda}\right)^2 \tag{9.5-11}$$

即可利用类似上述的方法求得亚晶尺寸及微观应变。

2.2 傅里叶分析法

2.2.1 基本原理

傅里叶分析法对线形不加任何假定，较近似函数法有明显的优越性，虽然这种方法要求较精确的谱线强度数据和较为复杂的计算，但在计算机普及的今天，此法的应用将日益广泛。其基本原理如下：

仪测宽化、几何宽化及物理宽化曲线均可展开成傅里叶级数

$$h(x)=\sum_{t=-\infty}^{+\infty}H(t)\exp\left(-2\pi i\frac{x}{a}t\right)$$
$$g(x)=\sum_{t=-\infty}^{+\infty}G(t)\exp\left(-2\pi i\frac{x}{a}t\right) \tag{9.5-12}$$
$$f(x)=\sum_{t=-\infty}^{+\infty}F(t)\exp\left(-2\pi i\frac{x}{a}t\right)$$

式中，a 是线形底宽（测量区间），t 是调和级数。将各函数展开式的系数均写成复数形式：

$$H(t)=H_r(t)+iH_i(t)$$
$$G(t)=G_r(t)+iG_i(t) \tag{9.5-13}$$
$$F(t)=A(t)+iB_i(t)$$

由待测试样和标样分别测得 $h(x)$ 和 $g(x)$ 后，按下式可计算各自的展开式系数：

$$G_r(t)=\frac{1}{N}\sum_{x=-N/2}^{N/2}g(x)\cos(2\pi\frac{x}{N}t)$$
$$G_i(t)=\frac{1}{N}\sum_{x=-N/2}^{N/2}g(x)\sin(2\pi\frac{x}{N}t)$$

$$H_r(t)=\frac{1}{N}\sum_{x=-N/2}^{N/2}h(x)\cos(2\pi\frac{x}{N}t) \tag{9.5-14}$$
$$H_i(t)=\frac{1}{N}\sum_{x=-N/2}^{N/2}h(x)\sin(2\pi\frac{x}{N}t)$$

式中 N 是测量区间被分割的等分数。根据三个函数间的卷积关系，可得：

$$A(t)=\frac{H_r(t)G_r(t)+H_i(t)G_i(t)}{G_r^2(t)+G_i^2(t)}$$
$$B(t)=\frac{H_i(t)G_r(t)-H_r(t)G_i(t)}{G_r^2(t)+G_i^2(t)} \tag{9.5-16}$$

将由式（9.5-15）所得各系数代入式（9.5-15）即得物理宽化函数的展开式系数。进一步须将物理宽化分离为亚晶细化（以上角标 D 表示）和微观应变（以上角标 ε 表示）两部分，它们也有类似于上述的关系式：

$$F(t)=A(t)+iB(t)$$
$$F^D(t)=A^D(t)+iB^D(t) \tag{9.5-16}$$
$$F^\varepsilon(t)=A^\varepsilon(t)+iB^\varepsilon(t)$$

根据三函数间的卷积关系得：

$$A(t)=A^D(t)\cdot A^\varepsilon(t) \tag{9.5-17}$$

将上式两端取对数，就得到基本的系数分离公式：

$$\ln A(t)=\ln A^D(t)+\ln A^\varepsilon(t) \tag{9.5-18}$$

由微观应变和亚晶尺寸对衍射强度分布的影响，推导两个系数与它们的关系。按 Warren-Averbach 的方法，为使数学处理简化，并使结果能应用于各晶系，则通过正交转换将立方晶系中的（hkl）面转换成正交晶系的（$00l'$）面，其点阵常数为 a_1、a_2、a_3，原 $d_{hkl}=d_{00l'}=a_3/l'$。

将亚晶视为由一系列平行于 a_3 方向的晶胞柱组成，N_3 是该方向上的晶胞数。并将 L 代替 t 作为自变量，$L=ta'_3$，a'_3 是为调整展开区间而引入的虚构参量：

$$a'_3=\frac{\lambda}{4[\sin(\theta_0+\Delta\theta)-\sin\theta_0]} \tag{9.5-19}$$

式中，λ 为波长，$\theta_0=\theta_{hkl}$，$\Delta\theta$ 为测量区间的一半。$A(t)$ 改写为 $A(L)$。至此，式（9.5-18）变为：

$$\ln A(L)=\ln A^D(L)-<2\pi^2\frac{l_0^2}{a^2}L^2\,\overline{\varepsilon_L^2}> \tag{9.5-20}$$

式中 $l_0^2=h^2+k^2+l^2$，$\overline{\varepsilon_L}$ 是 a_3 方向上平均应变参量。此即用于立方晶体材料的计算公式。

2.2.2 分析步骤

1）测量谱线　以充分退火的试样为标样，分别用相同条件测定标样和待测试样某一组晶面的两级衍射线，如对面心材料取（111）和（222），对体心取（110）和（220）。衍射仪应装有单色器，采用小狭缝，用步进扫描方式记录，以获得高质量、小几何宽化的线形。

2）谱线应扣除背底，进行平滑处理并经角度因子修正后，作 $K\alpha_1$、$K\alpha_2$ 双线分离。

3）进行 $h(x)$ 和 $g(x)$ 的傅立叶级数展开，求出它们的傅立叶系数 $H_r(t)$、$H_i(t)$、$G_r(t)$、$G_i(t)$。

4）计算物理宽化函数 $f(x)$ 展开式系数 $A(t)$、$B(t)$（按式（9.5-16）），并以峰位处为原点，将系数归一化。

5）作两种宽化系数的分离：按式（9.5-19）计算 a'_3，将变量 t 转换为 L，按式得出不同 L 时的 $\ln A(L)\sim l_0^2$ 直线（见图 9.5-1）。

6）求亚晶尺寸 $\bar{L}$　式（9.5-20）由不同 L 对应的 $\ln A(L)\sim l_0^2$ 直线截距得到 $A^D(L)\sim L$ 曲线（见图 9.5-2），再由 $L\Rightarrow 0$ 处的斜率就可得出晶胞柱的平均长度 $\underline{L}=N_3a_3$。

7）求微观应变　由 $\ln A(L)\sim l_0^2$ 的斜率得 $\underline{\overline{\varepsilon_L^2}}\sim L$ 曲线，即微观应变的分布，它的大小随 L 增加而减少，一般取 $L=50$ nm 处的均方应变值 $\sqrt{\overline{\varepsilon_{50}^2}}$（也可记为 $\langle\overline{\varepsilon_{50}^2}\rangle$）作为



微观应变的表征。

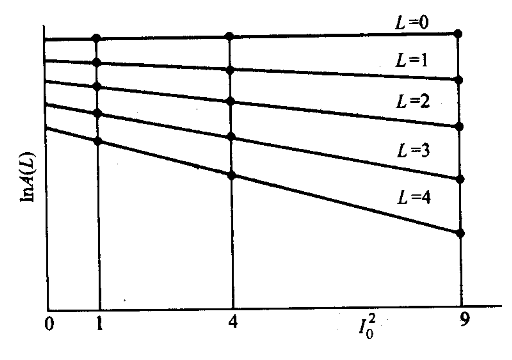


图 9.5-1 两种宽化系数的分离

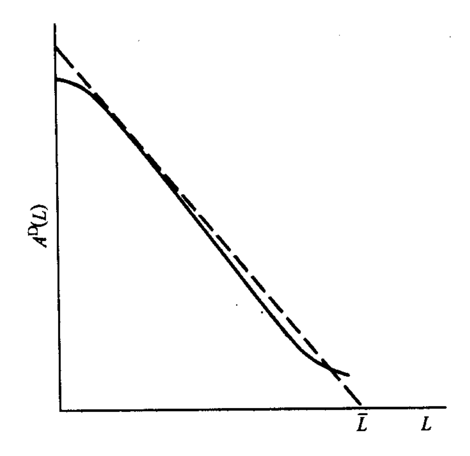


图 9.5-2 A^D ~ (L) ~ L 曲线

编写：漆 璿（上海交通大学）



第6章　织构测定

理想多晶体中各晶粒的取向分布是无规的，故在宏观上表现为‘各向同性’，而实际多晶体材料往往存在与其制备及加工过程有关的‘择优取向’。即各晶粒的取向朝一个或几个方位偏聚的现象，这种组织状态称为织构。如压力加工使材料产生形变织构；退火后又出现不同于冷加工状态的退火织构（或再结晶织构）；铸件以及电镀、真空蒸镀、溅射等方法制备的薄膜材料也表现出特殊的择优取向。不仅金属，在陶瓷、天然岩石、天然和人造纤维材料中都存在织构，所以说择优取向在多晶材料中是无所不在的。织构使多晶体的物理、力学、化学性能发生各向异性，它们或有害或可被利用，因而测定织构并给它一定的指标是材料研究的一个重要方面。多年来X衍射是揭示材料织构特征的主要方法，近年来背散射电子衍射（EBSD）法在织构测定上亦得到广泛应用（见第10篇第5章）。

1　极射赤面投影法

织构涉及到晶体中晶面、晶向的方位及它们之间的角度关系，需用一种特殊的投影方法，在平面上表达三维空间的方位关系，目前常用的是极射赤面投影法，此种投影法用一个点就能代表晶体中一组晶面或晶向的方位，处理晶体的取向问题极为方便。

1.1　极射赤面投影法

图9.6-1是此投影法的示意图。

1）被投影的晶体置于一参考球的球心 O'，假定晶体的所有晶面、晶向都通过该球心；

2）取参考球面上一点 B 为投射点，投影面是垂直于通过B点的参考球直径的任一平面，图中取过 B 点直径另一端与参考球相切的平面。过球心 O' 且平行于投影面的平面与球 O' 相交成一大圆（N' E' S' W'），连接 B 点与大圆上各点的直线与投影面的交点形成的圆称基圆（圆 O），晶体的所有投影点都在此基圆内；

3）晶向与晶面的投影用下述方法获得：取晶向（晶面则取其法线，即其倒易矢量的方向）延长与参考球相交，交点称露出点，如图9.6-1中之 P'，从投射点 B 出发到 P' 点作投射线，此射线与投影面的交点即晶向或晶面的投影点，亦称极点，如图9.6-1中之 P 点。若露出点在右半球面上，则其极点将投射到基圆之外，此时可将投射点移到左半球 BO 直径的另一端，投影面也相应易位，所得极点应用与前者不同的符号标注。一个平面还可用它的延伸面与参考球相交的迹径来代表，这个迹径是一大圆，显然，它的投影是以基圆直径为弦的大圆弧。若平面不通过参考球心则与参考球相交成小圆，投影亦为一小圆。

1.2　乌氏网和极网

为确定极射赤面投影图上极点的位置以及表达极点间的方位关系，需为其建立一个坐标网，这就是乌氏网。乌氏网就像地球上的经纬线，由绘制在参考球上的网格投影而来（见图9.6-2a）。取参考球一直径NS为北南极，通过球心 O' 并垂直于NS轴的大圆为赤道圆，平行于赤道大圆的一系列等角距离平面与参考球相交成纬线，通过NS轴的等角距离平面形成经线。若以赤道大圆上一点为投射点，投影面平行于NS轴，就得到如图9.6-2b的乌氏网；若以N或S为投射点，投影面平行于赤道平面，则得如图9.6-2c所示的极网。乌氏网和极网上网格的角间距多为2°，这两种网被制成一定半径的标准网格备用，被测量的投影图应与其半径相同。

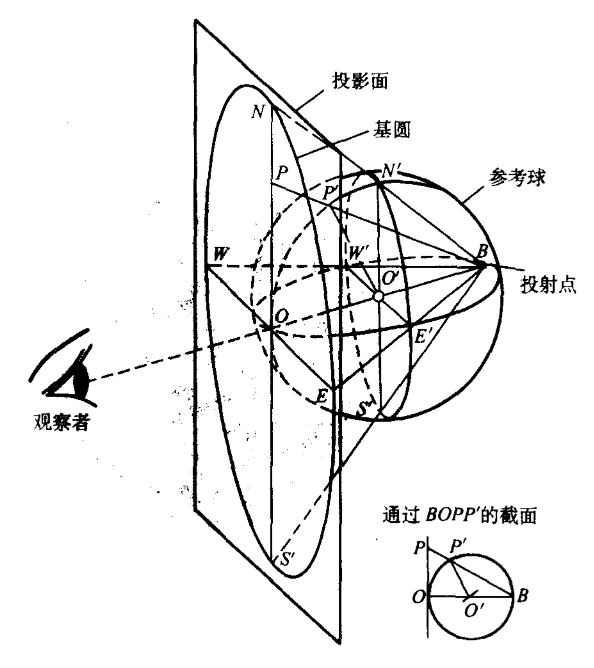


图9.6-1　极射赤面投影法示意图

使用乌氏网测量晶面、晶向间夹角的一些基本方法：

1）某极点 M 的位置可用它的经度（β）和纬度（α）表示（见图9.6-2a）。

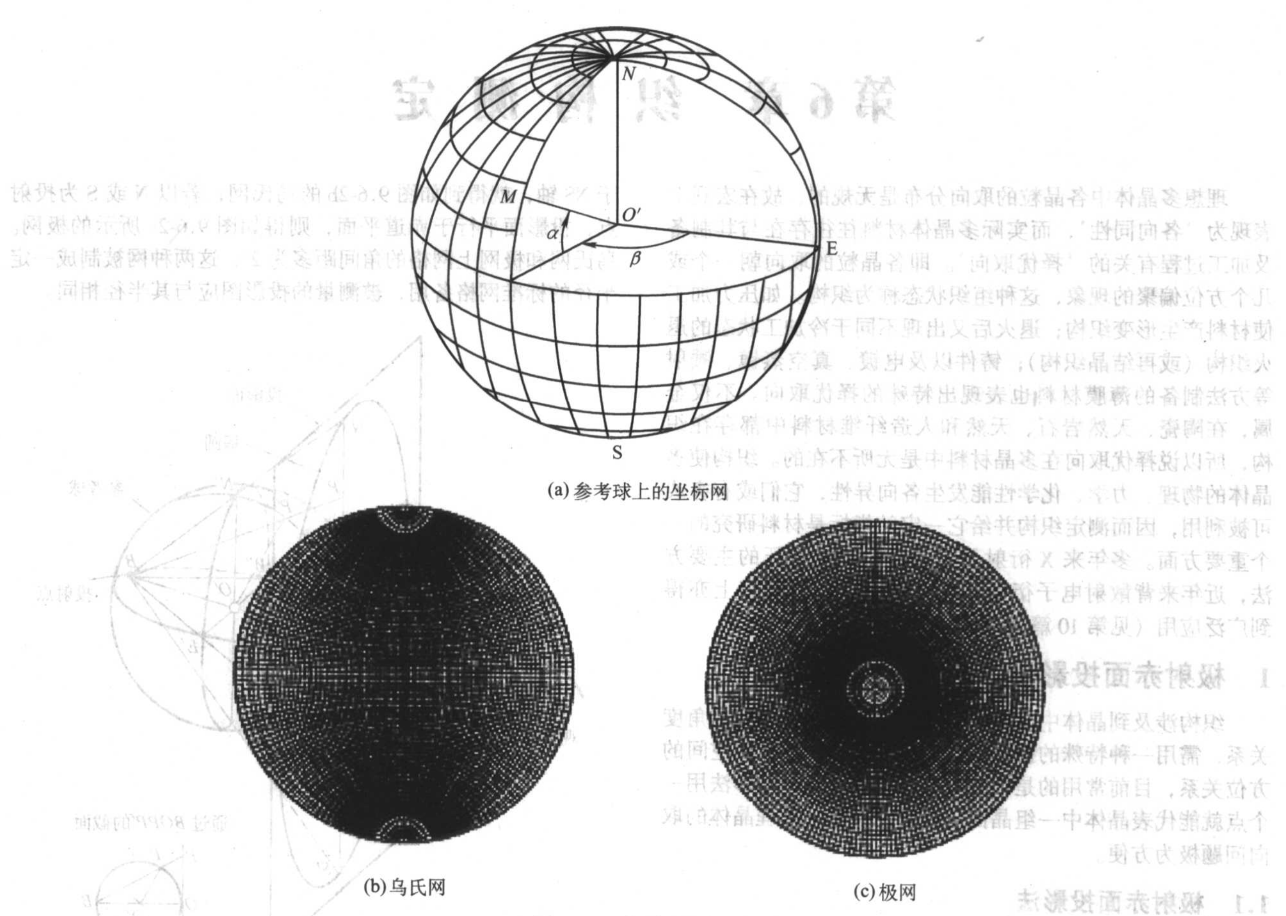
2）二极点间夹角的测定　将乌氏网与投影图对齐，相对转动，使待测的二极点落在同一经线（包括基圆）或赤道上，两点间同经线上的纬度差或赤道上的经度差即为其夹角（见图9.6-3）。

3）极点的转动　通过在乌氏网上的运作，可将极点绕确定轴转到新的位置。

转动轴垂直于投影面：轴的投影即为基圆圆心，只需将极点 P 在它所在的圆周上向指定方向转过预定的角度即可（见图9.6-4）。

转动轴平行于投影面：轴的投影为基圆直径，将其与 NS 轴重合，待转动的点沿其所在的纬线向指定方向移动预定的角度（如图9.6-5中 $A_1 \rightarrow A_2$），若被转到参考球背面，则应用不同符号标明（$B_1 \rightarrow B_1'$），或反向延长到基圆圆心另一侧的等距离处（$B_1 \rightarrow B_2$）。

转动轴与投影面成任意倾角：如轴的投影为 B_1（见图9.6-6），欲令 A_1 绕 B_1 顺时针转动40°。转动步骤如下：①将 B_1 置于乌氏网的赤道线上，②令 B_1、A_1 二点同时绕 NS 轴转动，直至 B_1 点到达投影基圆的圆心，命其为 B_2，A_1 沿自身所在纬线转过相同的角度到达 A_2，③ A_2 绕 B_2（即基圆圆心）按预定方向和角度转到 A_3，④ B_2 按步骤②中的逆向转回到其原投影位置 B_1，A_3 沿其所在纬线绕NS轴转动与 B_2 相同的角度到达 A_4，A_4 即为 A_1 绕 B_1 转动40°后的新位置。



(a) 参考球上的坐标网

(b) 乌氏网

(c) 极网



图 9.6-2　乌氏网和极网

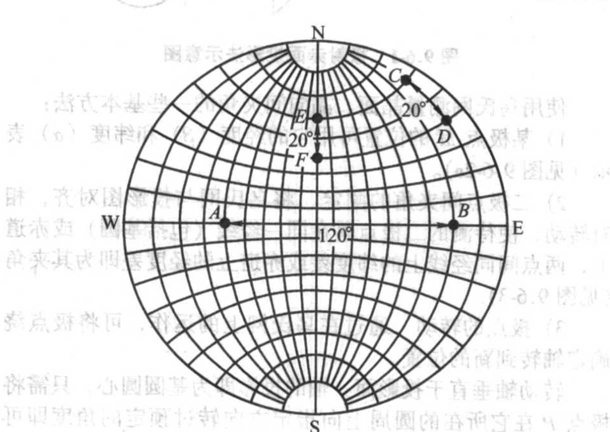


图 9.6-3　极点间夹角的测量

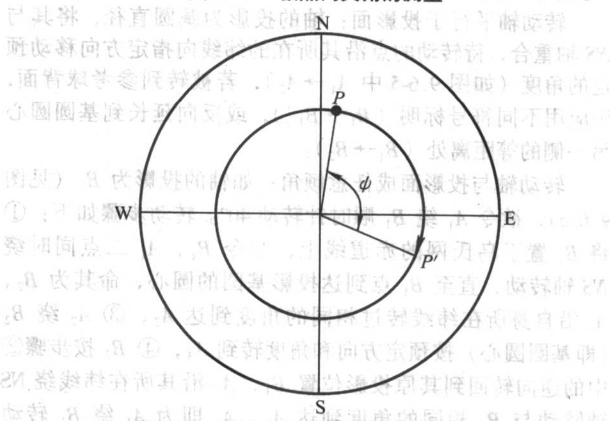


图 9.6-4　极点绕垂直于投影面的轴转动

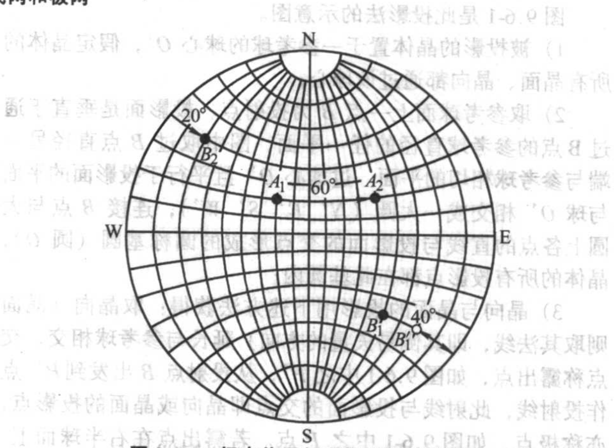


图 9.6-5　极点绕平行于投影面的轴转动

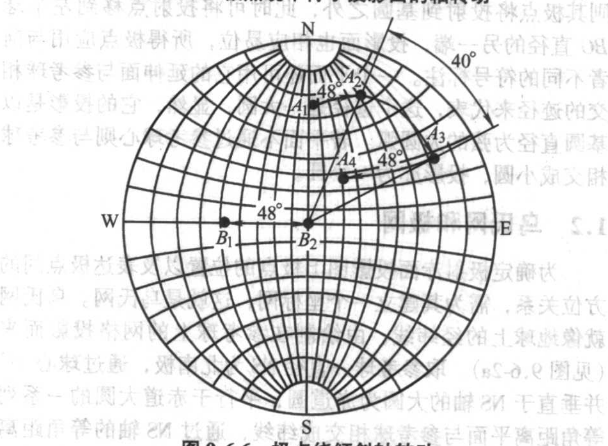


图 9.6-6　极点绕倾斜轴转动

4）求与已知极点成等角点的轨迹　令已知极点 P 落于赤道线上，在其两侧求出二等角距离点 Q、R，以 QR 为直径做圆，此圆即为与 P 点成等角的极点轨迹；若夹角较大，二点中中一点落于基圆之外，则可在通过 P 点的经线上取二等夹角点，过三点作圆即可（见图 9.6-7）。由此可知，F 与赤道上一点 P 距离为 90°，过 F 点的经线是与 P 垂直的极点轨迹；NS 轴是与 W、E 点垂直的点的轨迹；赤道线是与 N、S 点垂直的点的轨迹。

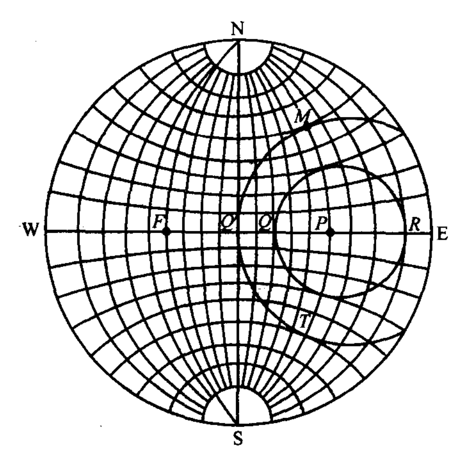


图 9.6-7　求与极点成等夹角点的轨迹

1.3　单晶体的标准投影图

单晶体中各晶面或晶向间的方位关系，可以方便地用极射赤面投影在平面上表达。对某一单晶体，选择其一低指数晶面作为投影面，将各晶面向此面投影，就得到单晶体的标准投影图，图 9.6-8 是立方晶体的（001）、（011）、（111）标准投影图，它们分别以（001）、（011）、（111）为投影面。该图给出了主要结晶学方向的极点位置，它一目了然地表明各主要晶面的相对取向和对称性特点，若需高指数晶面的方位，可查阅更为详细的标准投影图。图中用一些大圆弧和直线连接了一些晶面的极点，表明这些晶面的法线在同一平面上，这个平面的法线则是这些平面的交线，我们定义这些相交于一直线的晶面属于同一晶带，称晶带面或共带面，其交线为晶带轴，用［uvw］表示。晶带轴指数与晶带面指数（hkl）的关系为：

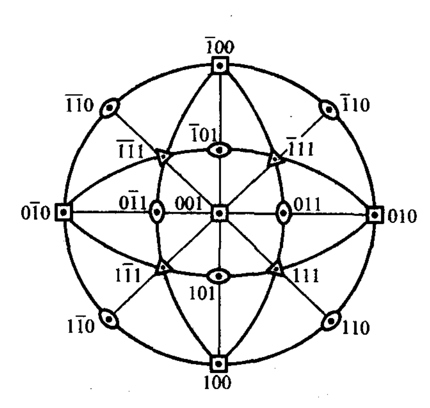
$$hu + kv + lw = 0 \tag{9.6-1}$$

此即晶带定律。

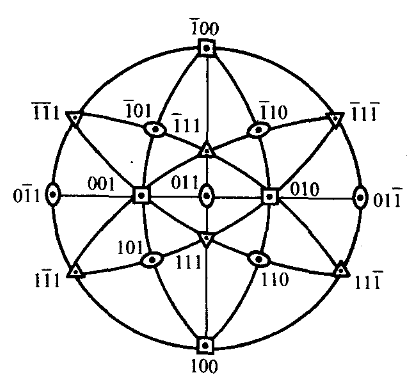
对立方晶系，其晶面间夹角 ϕ 的表达式为：

$$\cos\phi = \frac{h_1 h_2 + k_1 k_2 + l_1 l_2}{\sqrt{(h_1^2 + k_1^2 + l_1^2)(h_2^2 + k_2^2 + l_2^2)}} \tag{9.6-2}$$

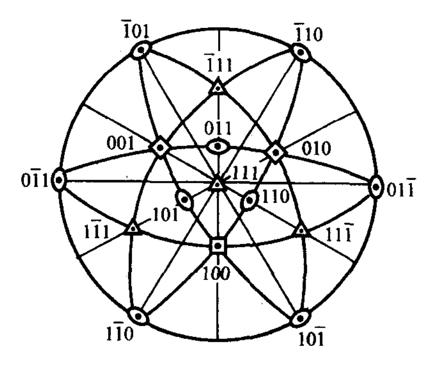
式中 $h_1 k_1 l_1$、$h_2 k_2 l_2$ 是二相交平面的指数。可见，立方晶体晶面间夹角与点阵常数无关。同时，由晶体学原理可以证明，立方晶体中的晶面与同指数的晶向垂直，如（111）晶面与［111］晶向垂直，所以立方晶体的标准投影图同时也是晶向的标准投影图，其中的重要方向也是重要的晶带轴。对非立方晶系，因晶面间夹角与实际的点阵常数有关，故没有普遍适用的标准投影图，如六方晶体只有适用于特定轴比 c/a 的标准投影图。由于晶体的对称性，常取标准投影图的一部分即可表达晶体中的方位关系，如立方晶体取由 001、011、111 构成的标准投影三角形，如图 9.6-8d 所示。



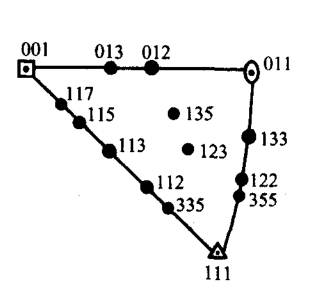
(a) (001) 标准投影图



(b) (011) 标准投影图



(c) (111) 标准投影图



(d) 立方晶体标准投影三角形

图 9.6-8　立方晶体的标准投影图



2 织构的表征方法及其测定

织构按其择优取向分布的特点分为两大类。

1）丝织构　这是一种晶粒取向轴对称分布的织构，存在于拉、轧或挤压成材的丝、棒材及各种表面镀层中。它的特点是多晶体中各晶粒的某晶向 < uvw > 与丝轴（记为 F.A.）或表面镀层法线平行，它以 < uvw > 为织构指数。如铁丝常有 < 110 > 织构，铝丝往往有 < 111 > 织构。

2）板织构　此类织构存在于用轧制、旋压等方法成形的板状构件中，其特点是材料内各晶粒的某晶面｛hkl｝与轧制平面平行，称轧面（其法向记为 N.D）；各晶粒的某晶向 < uvw > 与轧制方向平行，称轧向（记为 R.D.）。< uvw >｛hkl｝即为板织构的指数，如冷轧铝板常有 < 112 >｛110｝织构，铁合金中会有［001］（100）立方织构。

为反映材料中择优取向的分布和确定织构指数，常用的方法有三种：极图、反极图和三维取向分布函数。

2.1　极图

2.1.1　极图的概念

多晶体可用极射赤面投影表达其中晶粒的取向分布情况。以一宏观坐标为投影面（如对丝织构可取与丝轴垂直或平行的平面，对板织构取轧面或与轧向垂直的平面），将多晶体各晶粒的某一晶面（或某一晶向）向该平面投影，这样的极射赤面投影图称该晶面（或晶向）的极图，图 9.6-9 是不同取向状态的多晶体极图的示意图。在理想多晶体中，某｛hkl｝晶面（或 < uvw > 晶向）在空间不同方位出现的概率相同，极图上极点的分布是均匀的（图 9.6-9a）；当有丝织构时，某晶向的极点将分布在距丝轴一定角度的纬线上（见图 9.6-9b），此角度等于该晶向与丝轴 < uvw > 的夹角，如在具有 < 111 > 织构的 < 001 > 极图上，001 极点偏聚在距丝轴 54.74°（001 与 111 面的夹角）的纬线环带上；当有板织构时，某晶面的极图呈对称或不对称的分布，图 9.6-9c 为以轧面为投影面时具有［001］（100）织构材料的｛001｝极图示意图。极图上以不同级别的等密度线表达极点密度的分布，极点密度高的部位，就是取向偏聚的方位。

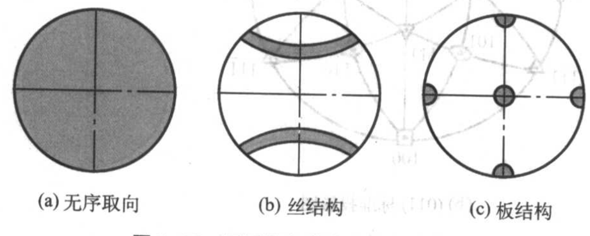


图 9.6-9　不同取向状态的多晶体极图

根据极图可以确定织构的类型和指数，并比较择优取向的程度。以板织构为例，取与试样晶体结构相同的单晶体标准投影图（基圆半径与极图相同），将描画在透明纸上的极图与它重合并相对转动，使极图上｛hkl｝极点高密度区与标准投影图上｛hkl｝面族的各极点位置重合，如不能重合，换图再对，一旦对上，标准投影图的中心给出轧面指数，与轧向重合的点给出轧向指数。图 9.6-10 是铝板的｛111｝极图，其高密度区与立方晶体（123）标准投影图上｛111｝晶面族极点对上（图中符号△），得出轧面指数为（123），轧向指数为［41$\bar{2}$］，织构指数为｛123｝< 41$\bar{2}$ >；另有高密度区可与（110）标准投影图上｛111｝晶面族极点对上（图中符号▲），得出轧面指数为（110），轧向指数为［［112］，板织构指数为〈112〉｛110｝。此试样用一张标准投影图不能使所有高密度极点都能得到吻合，需再与其他标准投影图对照才能使所有高密度区都有所归宿，说明该试样具有双织构或多织构。极图多用于描述板织构，对丝织构往往不需测定极图。

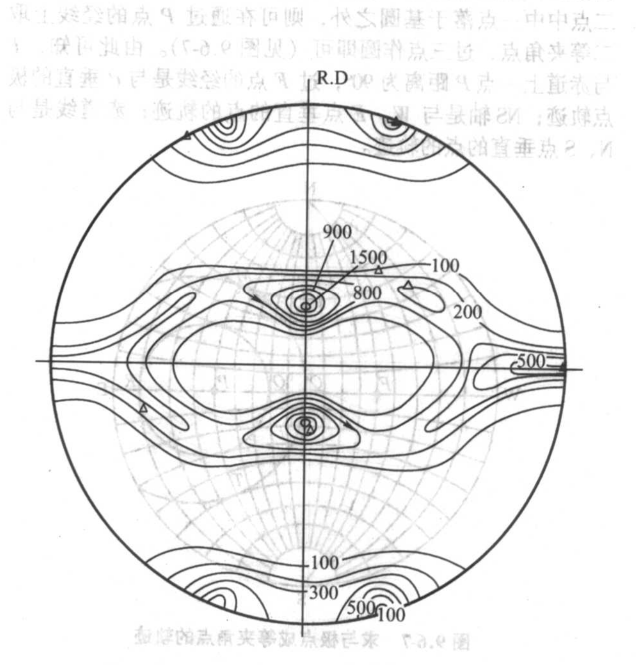


图 9.6-10　冷轧（95%）纯铝板的｛111｝极图

2.1.2　极图的测定

（1）板织构

多晶体｛hkl｝面极射赤面投影可视为其倒易球的投影，倒易点在倒易球面上不均匀分布是织构材料的特点，当反射球与这样的一系列倒易球相交将得到强度反常分布的衍射谱。衍射强度反映了倒易球面上倒易点的分布密度，所以极图多用能准确、方便地测量强度的衍射仪法测定。

为反映织构引起的 hkl 极点密度变化，将光源和计数管放置在 $2\theta_{hkl}$ 位置上不动，令试样作全方位的转动（即倒易球转动），计数管记录衍射强度的变化，再根据试样转动的规律得出极点密度的分布。为完成试样的转动，将其放在可绕三轴转动的专用极图附件上，A-A 轴在试样表面内（转角 α），B-B 轴是试样表面法线（转角 β），C-C 轴是衍射仪轴。绘制完整极图需用透射法和背射法两种测量，使处于所有方位上的 hkl 倒易点都能进入衍射位置。透射法时 A-A 与 C-C 重合，背射法时 A-A 垂直于 C-C，两种方法的转轴及 X 射线光路的配置见图 9.6-11。

图 9.6-12 表示测量过程中试样的转动与相应极点位置的关系。图中球 O' 为参考球，投射点 B，投影面与参考球相切，为便于说明，将其翻转 90°置于纸面，投影面平行于轧面。

透射法时，入射线和衍射线分别在试样两侧，测量的初始位置是试样表面（轧面）平分入射线和衍射线的夹角（见图 9.6-11 及图 9.6-12），令此位置为 $\alpha = 0°$，相应衍射面的极点位于投影基圆上的 P_0 点，当试样以 B-B 为轴旋转一周，极点（倒易点）处于基圆上的各衍射面连续进入衍射位置，所记录的衍射强度则代表基圆上不同 β 处极点的密度；随后试样绕 A-A 轴转过 $\Delta\alpha$ 角（$\Delta\alpha$ 可选 2°、5°、10°等），进入衍射位置晶面的极点转到 P_1，再令试样绕其自身法线 B-B 旋转 360°，相应的极点在过 P_1 的圆周上；逐个改变 α，重复上述测量，得到一系列如图 9.6-13 所示的强度曲线。由图 9.6-12 可以看出，用透射法测量，α 的极限位置是 $90° - \theta$，即透射法只能测量极图的外围，欲获得完整极图，需再用反射法。

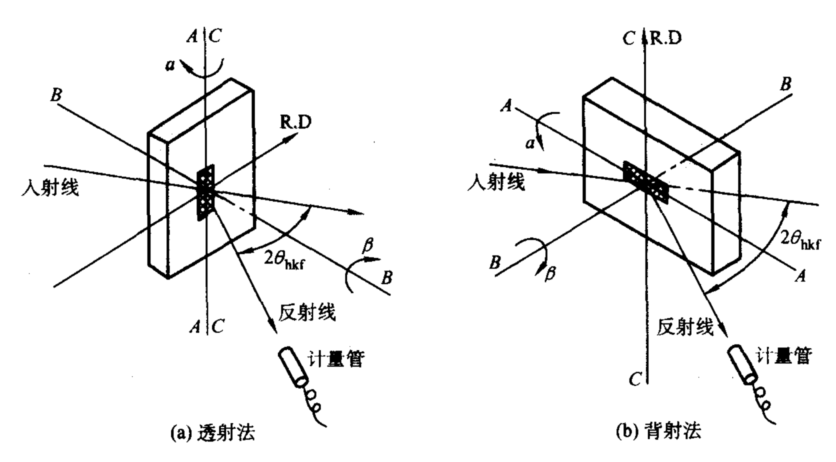


图 9.6-11 板织构测定时的几何布置

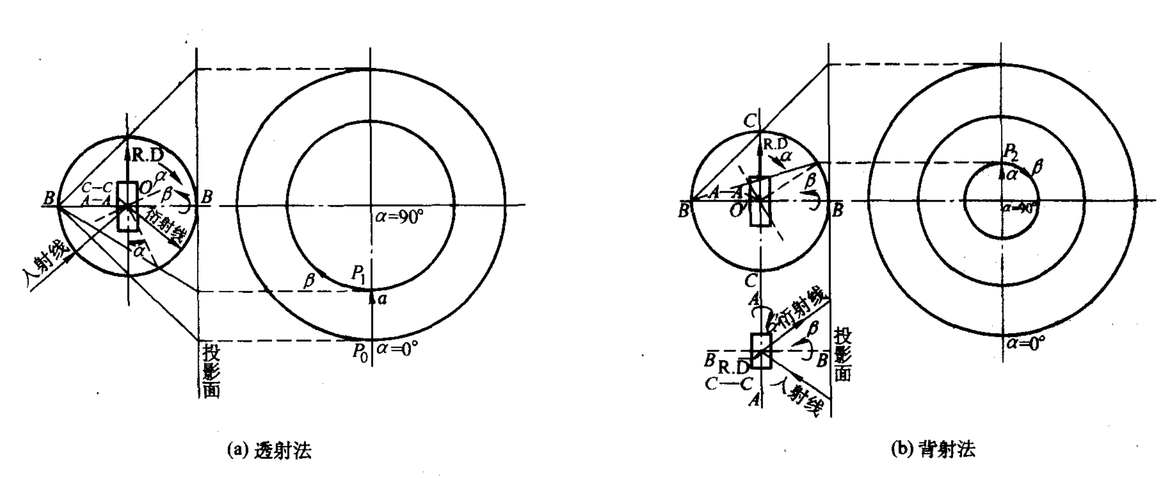


图 9.6-12 极图测量的极射赤面投影关系

如图 9.6-11 所示，反射法的初始位置相当于常规的对称衍射，衍射面的极点在投影基圆的中心，即 $\alpha = 90°$；试样绕 A-A 轴转过 $\Delta\alpha$ 后，衍射面的极点位置到达 P_2，再作 β 旋转，极点则沿过 P_2 的圆周转过 360°。反射法的 α 角范围不受衍射角 θ 的限制，但考虑到散焦的影响，其范围限制在 $\alpha = 20° \sim 90°$，且测量时应用适当的光阑，使入射光斑为卧于 A-A 转轴上的狭带状（见图 9.6-11b）。反射法和透射法的 α 测量范围应有约 10°的重叠，以便相互衔接得到完整极图。当试样晶粒粗大时，入射光斑不能覆盖足够的晶粒而使强度测量失去统计意义，在此情况下应利用极图附件上的装置使试样在 β 转动同时沿 C-C 轴作 γ 往复平动，以增加参加衍射的晶粒数。

由上述方法所测得的是不同方位上 *hkl* 衍射的峰值强度，需将其扣除背底后进行分级，以便绘制极图。在每个 α 角位置，令试样和计数管在 $2\theta_{hkl}$ 附近作 $\theta/2\theta$ 扫描，得出该 α 角度下的背底，将扣除背底的强度进行分级，其基准可以是任意单位（如用 m 个脉冲/秒），也可用无序试样在相同 α 倾角下的净峰高度作为分级基准。图 9.6-14 是一强度分级示意图。将对应 1、2、3、…各级强度的 β 角记下，标在极网坐标的相应位置上，连接相同级别的各点成光滑曲线，这些‘等密度线’就构成极图。图 9.6-10 即为根据图 9.6-13 强度曲线绘制的轧制铝板 {111} 极图。

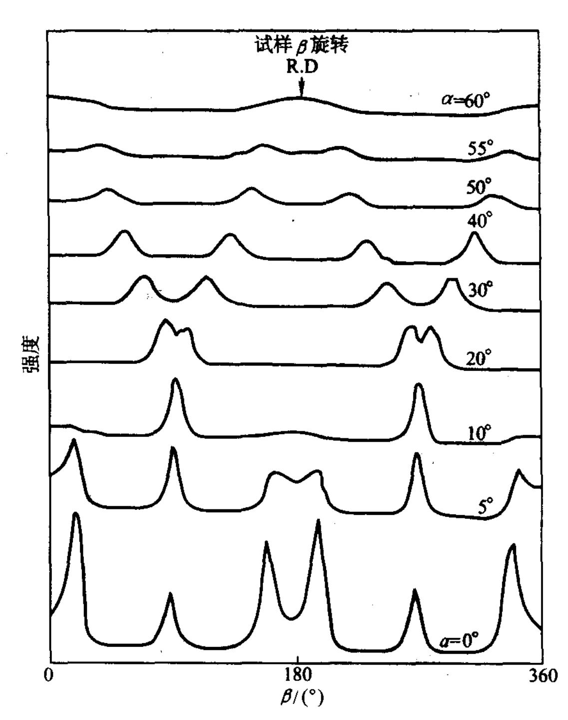


图 9.6-13 测定轧制铝板 {111} 极图的强度曲线

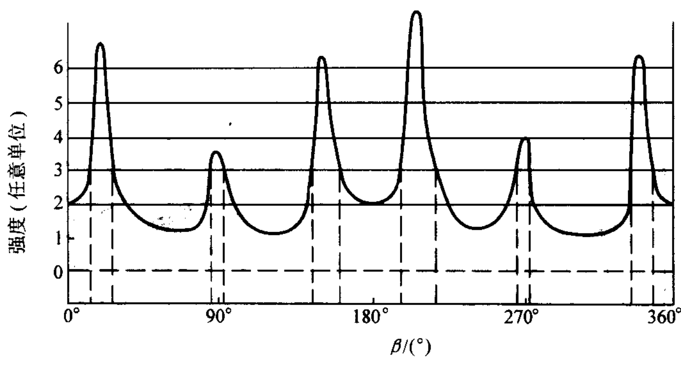


图 9.6-14 强度分级示意图

用于透射法的试样需减薄到适当的厚度，以获得足够的强度，根据吸收定律（见第 1 章），获得最大透射强度的试样厚度 t_m 为：

$$t_m = \frac{\cos\theta}{\mu_l} \tag{9.6-3}$$

式中，μ_l 为线吸收系数。由透射法测定的强度需作吸收校正，校正系数 W 为：

$$W = \frac{I_D(\alpha=\alpha)}{I_D(\alpha=0)} = \frac{\cos\theta[e^{-\mu_l t/\cos(\theta-\alpha)} - e^{-\mu_l t/\cos(\theta+\alpha)}]}{\mu_l t e^{-\mu_l t/\cos\theta}\{[\cos(\theta-\alpha)/\cos(\theta+\alpha)]-1\}} \tag{9.6-4}$$

I_D 为衍射强度，所有在不同 α 角测定的衍射强度都应除以相应的校正系数，修正为可与 $\alpha=0$ 时可比的强度，成为与极点密度成正比的数值。

反射法不需作吸收校正，只要用无序标样测得各 α 的峰高作分级基准，这样可消除散焦的影响，加之试样制备方便，在某些不需完整极图的情况下，反射法的部分极图常被用作织构状态的相对比较。

Meieran 等提出一种对正交对称结构的材料，只用一个试样并用反射法就能得到完整极图的一个象限的方法。此法的关键是制备一个具有一定方位的组合试样，图 9.6-15 表示其制备过程：从薄板上取下小样（边缘与轧向成 45°角），把它们按相同方位叠合起来并粘牢，从叠片试样的一角切割出一平面，此平面的法线与板材的轧面法向、轧向及横向都成等角（54.73°），以此为表面的薄片即为测定完整极图的组合试样，其表面法线的投影位置见图 9.6-16。对组合试样用反射法测定，α 角范围取 90°～55°，极点就可覆盖极图的一个象限，一般轧制板材具有对称织构，得到极图的一个象限，就足以表现其全貌了。

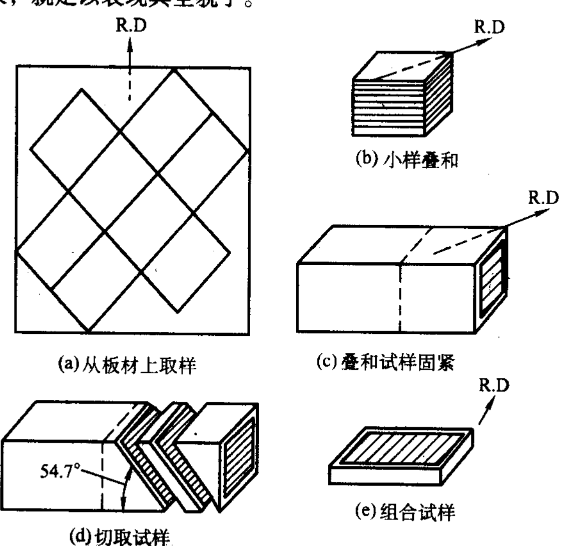


图 9.6-15 组合试样的制备过程

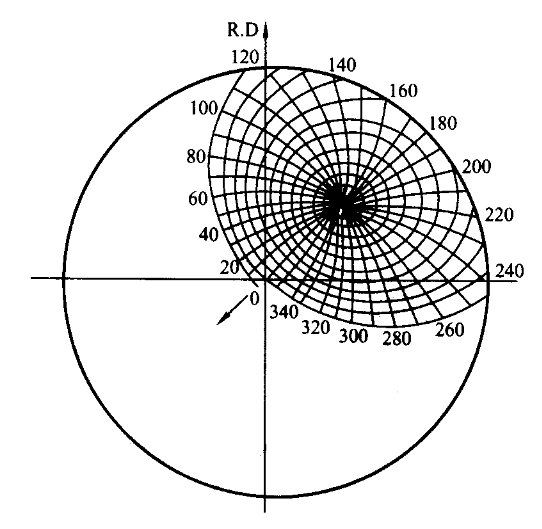
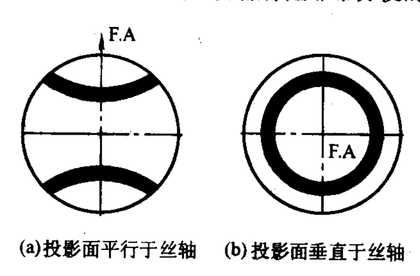


图 9.6-16 组合试样表面法线及反射区的投影

应指出，材料的织构往往存在一定的梯度，即表面和内部的择优取向程度可能有所不同，而 α 不同 X 射线穿透深度也有变化，这常是织构测定误差的原因。若欲了解织构沿深度的变化，可取不同部位的试样制备极图，即除从表面外，还在 1/2 和（或）1/4 厚度处取样。用组合试样，所得是材料通体织构的平均，消除了织构梯度的作用。

（2）丝织构

丝织构具有轴对称的特点，其极图较为简单。当投影面平行于丝轴，在乌氏网上表现是沿纬线的条带（见图 9.6-17a），当投影面垂直于丝轴，用极网表达则为基圆的同心圆环（见图 9.6-17b）。极图反映了 hkl 面法线与丝轴的夹角 w，只要测得 w，不一定需要绘制极图，根据晶体中的夹角关系就可反推出丝轴指数，这对立方晶体是非常方便的。



(a)投影面平行于丝轴　(b)投影面垂直于丝轴

图 9.6-17 丝织构的极图

测定丝织构可用照相法和衍射仪法。

1）照相法

① 将入射线垂直于待测试样的丝轴拍摄其平板针孔相，

得到衍射环由断续弧段构成的图像（如图9.6-18）；

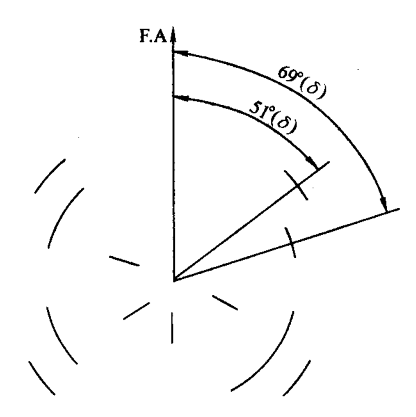


图9.6-18　冷拉Al丝的平板针孔相

② 将各衍射环进行指标化（求出各环的衍射角 θ 后，按第3章的方法进行）；

③ 测量弧段强度最高的中心部位与丝轴之间的夹角 δ（见图9.6-18），代入下式计算该衍射面法线与丝轴的夹角 w：

$$\cos w = \cos\theta\cos\delta \tag{9.6-5}$$

对立方晶体则可由 w 得出与丝轴方向平行的晶向指数 < uvw >。表9.6-1中列出冷拉 *Al* 丝织构的测算结果。

有些情况下存在双织构，即一部分晶粒的 < $u_1v_1w_1$ > 方向平行于丝轴，另一部分晶粒的 < $u_2v_2w_2$ > 方向平行于丝轴。表9.6-1中也列出Cu丝双织构的测算过程。

表9.6-1　丝织构的测算过程及结果

材料	线号	hkl	θ/(°)	δ_1/(°)	δ_2/(°)	w_1/(°)	< uvw >	w_2/(°)	< uvw >
Al丝	1	111	19.3	69		70	<111>		
	2	200	22.3	51		55	<111>		
Cu丝	1	111	22.5	53	68	56	<100>	70	<111>
	2	200	25.1	53	90	57	<111>	90	<100>
	3	220	27	32	90	47.5	<100>	90	<100>
	4	311	45	73		78	<111>		

2）衍射仪法　用衍射仪法能更准确地反映丝织构的状态并达到定量的效果。

若试样为单丝，可测任意 hkl 面的德拜环，以求取 δ 角。需采用一可绕水平轴（垂直于衍射仪轴）旋转的附件，X射线垂直于丝轴入射，计数管置于 $2\theta_{hkl}$ 处不动，在试样以入射方向为轴转动时，连续记录衍射强度的变化（见图9.6-20），由图可求得 δ 角，计算 w 以求得织构指数，还可按下式估算取向度 A：

$$A(\%) = \frac{360° - \sum_{i=1}^{n} W_i}{360°} \tag{9.6-6}$$

式中，W_i 是第 i 个衍射强度峰处的半高宽；n 是衍射强度峰数。

更精确地测定丝织构极图的Field-Merehart法，是以丝轴的法平面为投影面，得到沿极网半径方向的极点密度分布。此法需用多根丝制成的分别用于低 ρ 区（极网中心部分）和高 ρ 区（极网外围部分）的组合试样，按图9.6-20所示的衍射几何方式测量。

① 低 ρ 区　试样是扎在一起的一捆丝，将垂直于丝轴的端面磨光、抛光并浸蚀后作为测试面。测量时，计数管置于 $2\theta_{hkl}$ 不动，以测试面与入射线及衍射线成等角为初始位置（$\rho = 0°$），在试样以衍射仪轴为轴的连续转动中（即 ρ 连续变化）记录衍射强度，此强度随 ρ 的变化就反映了极点密度沿极网径向的分布，见图9.6-20a。低 ρ 区的测量范围是 $\rho < \theta_{hkl}$，欲得到完整极图，还需用高 ρ 区试样。

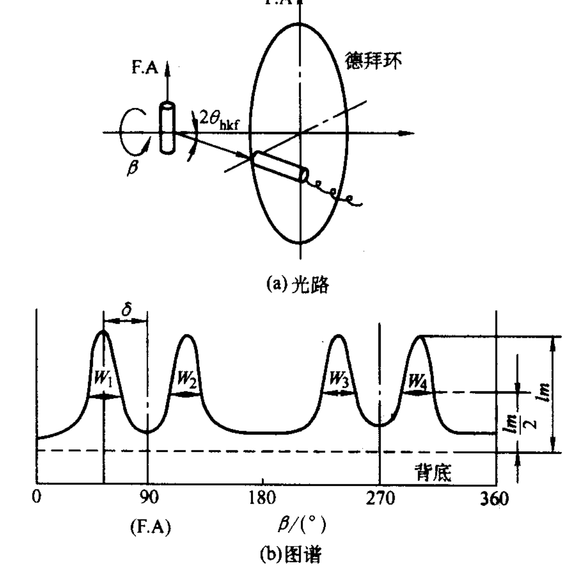


图9.6-19　用衍射仪测定德拜环

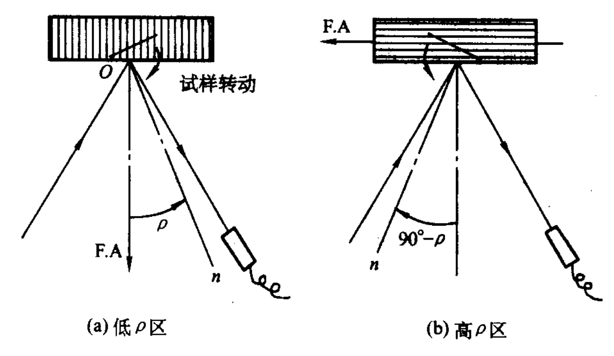


图9.6-20　测定丝织构的衍射仪法

② 高 ρ 区　将丝并排黏合，以平行于丝轴的侧面作为测试面，同样需磨光、抛光和浸蚀。其初始位置衍射面的极点在基圆上（$\rho = 90°$）。高 ρ 区的测量范围是 $\rho = 90° \sim (90° - \theta_{hkl})$。

由于测量时试样处于非对称衍射位置，为使衍射强度真实反映极点密度，强度需修正，修正系数 W 为：

$$W = \frac{I_D(\phi = \phi)}{I_D(\phi = 90°)} = 1 - \cot\phi\cot\theta \tag{9.6-7}$$

式中 $\phi = 90° - \rho$，将各不同 ϕ 测量的衍射强度 I_D（$\phi = \phi$）被相应的 W 除，就得到消除了吸收影响而正比于极点密度的衍射强度。将经修正的强度绘出 $I_D \sim \rho$ 曲线，由 I_D 的峰值位置求出 w（根据丝轴为 $\rho = 0°$），就可得到丝轴指数并绘制极图。由 $I_D \sim \rho$ 曲线还可对多分量丝织构进行定量分析，可以证明，每个织构分量都正比于 $I_D\sin\rho \sim \rho$ 曲线上相应峰的面积，图9.6-21所示Al丝的计算结果为：<111>织构的体积分数为0.85，<100>织构的体积分数为0.15。

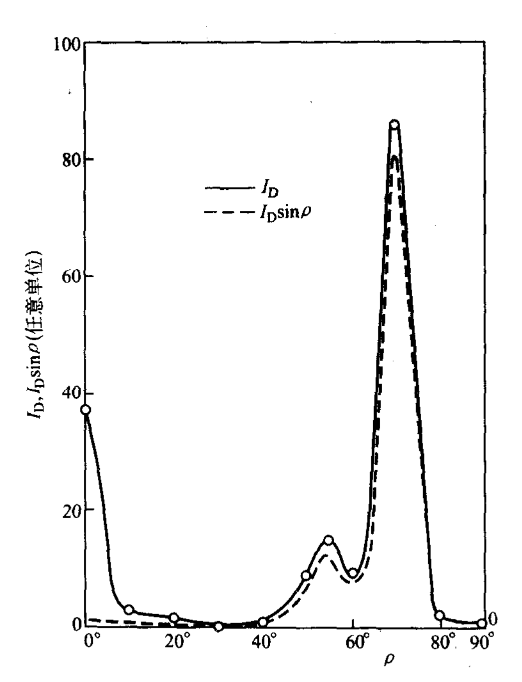


图 9.6-21 冷拉 Al 丝的 $I_D \sim \rho$ 曲线（实线）和 $I_D\sin\rho \sim \rho$ 曲线（虚线）

2.2 反极图

2.2.1 反极图的概念

极图是晶体学坐标 *hkl* 相对于宏观坐标的投影分布，而反极图是宏观坐标相对于微观坐标的投影分布密度，称轴密度 W_{hkl}。图 9.6-22 是反极图投影关系示意图。多晶体中各晶粒的晶轴相对于某宏观坐标有各不相同的取向关系（图 9.6-22a），设想将此方位关系固定，然后将所有晶粒的晶轴都转为一致（图 9.6-22b），则与各晶粒'固结'的宏观坐标将在晶轴坐标系中有一分布，若试样是无序多晶，此分布是均匀的，当有择优取向时，则出现偏聚。将某宏观坐标轴（如丝轴、轧面或轧向等）相对于晶体学坐标（001、011、111 等）的取向分布密度标注在标准投影三角形上，就得到反极图。图 9.6-23 是挤压铝棒材的轴向反极图，图 9.6-24 是冷轧黄铜板的 *RD* 和 *ND* 反极图，图上的线条是等轴密度线。

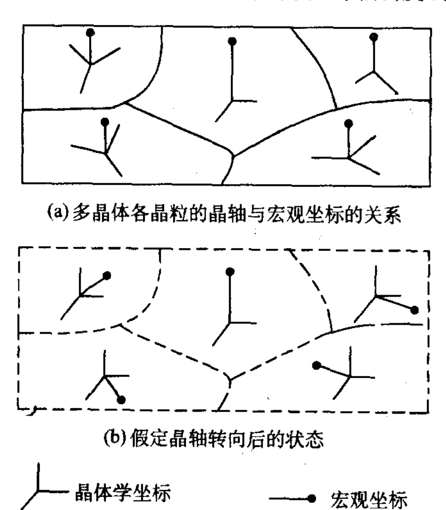


图 9.6-22 反极图投影关系示意图

根据反极图给出的轴密度分布可获知材料的织构指数。图 9.6-23 表明，在 001 和 111 极点处有很高的棒轴密度，说明该铝棒具有 <001> 和 <111> 双织构。亦即轴向反极图上的高轴密度区给出丝织构的指数。要确定板织构的指数，则需两张反极图，轧向反极图上的高密度区给出轧向指数 [*uvw*]，轧面法向反极图的高密度区给出轧面指数（*hkl*）。若反极图上有两个或更多的高轴密度区，则说明材料有双织构或多织构，具体指数的配合应根据晶体学关系确定，即轧面应属于以轧向为轴的晶带。图 9.6-24 的反极图上各有两个高轴密度区，按照晶带定律组合出三组织构：[$1\bar{1}2$]（110）、[001]（110）、[$11\bar{2}$]（111）。对板织构材料还可制备横向（T.D.）反极图进行核对。

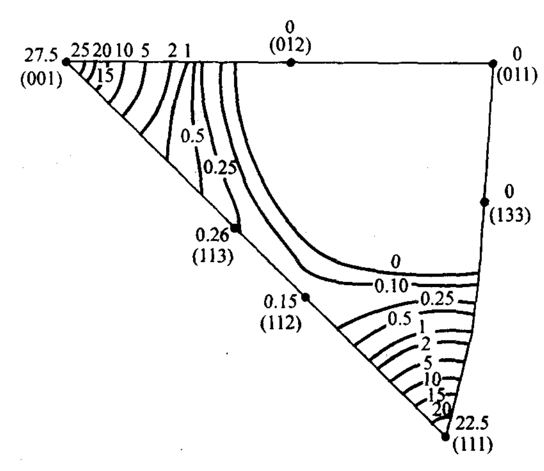


图 9.6-23 挤压铝棒材的轴向反极图

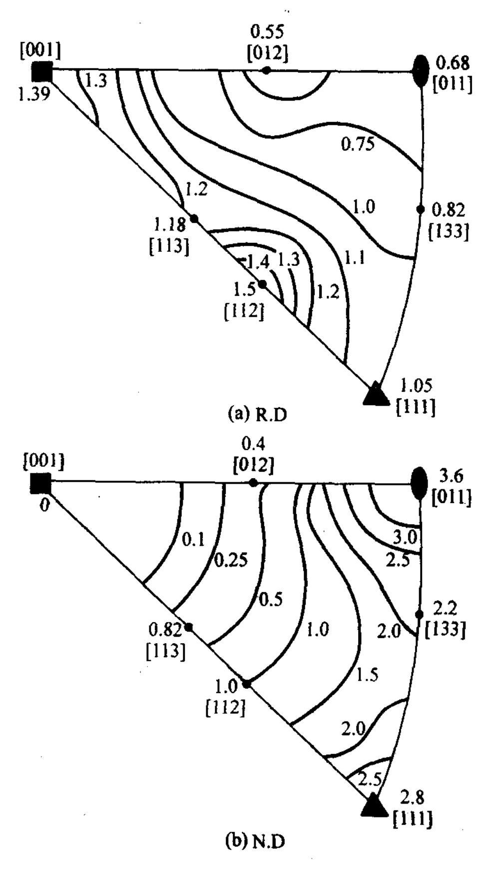


图 9.6-24 冷轧黄铜板的反极图

2.2.2 反极图的测定

依照反极图的概念按图 9.6-22 的投影关系测定轴密度



W_{hkl}是不可能的，实际上W_{hkl}是以{hkl}面法线与宏观坐标平行的晶粒在晶体中所占的体积分数来表达。由Harris提出经Horda修正的轴密度计算公式如下：

$$W_{hkl}=\frac{I_{hkl}}{I_{R(hkl)}}\frac{\sum_{i=1}^{n}P_{h_ik_il_i}}{\sum_{i=1}^{n}[P_{h_ik_il_i}I_{h_ik_il_i}/I_{R(h_ik_il_i)}]} \qquad (9.6\text{-}8)$$

式中，I_{hkl}是织构试样hkl衍射累积强度，$I_{R(hkl)}$是无织构标样hkl衍射累积强度，P_{hkl}是hkl面的多重性因子，n是测量的衍射面数，脚标i表示第i根衍射线。取样时应将待测轴密度的宏观坐标轴作为测试面的法线，同时准备与待测材料相同的无织构标样，将其与待测试样以完全相同的条件测量，分别得到各$I_{R(hkl)}$和I_{hkl}。光源选用波长较短的Mo靶或Cu靶，以得到更多的衍射线，采取常规的$\theta/2\theta$扫描，用步进扫描测量，以获得尽可能准确的积分强度（可越过峰间的背底逐个扫描各衍射峰），扫描过程中应令试样以表面法线为轴旋转（转速约0.5～2周/秒），以便更多的晶粒参加衍射，达到统计平均的效果。将从试样和标样测得的积分强度代入式（9.6-8）就可计算宏观坐标相对各hkl方位的轴密度W_{hkl}，将它们标注在标准投影三角形内的相应位置上并画出等轴密度线，就得到反极图。

反极图特别适应于描述丝织构，只需一张轴向反极图即可描述其全貌。测试时取丝或棒的端面为测试面，若丝径过小，则取多根捆扎成束，再切取端面试样。对板织构则需作轧面、轧向反极图，有时还需作横向反极图，以资核对，其轧向和横向反极图亦需制备多层叠合的试样。

2.3 三维取向分布函数（ODF）

极图和反极图都是用二维图像表达晶体的三维取向分布，容易理解，简单易作，但也有它必然的不足之处，特别是在织构复杂和漫散的情况下可能会造成误判。为弥补此不完善，20世纪60年代后期，H.J. Bunge和R.J. Roe各自提出用三维参数描述织构的方法，即三维取向分布函数。

2.3.1 三维取向分布函数的概念（以Roe法为例）

在此法中，多晶体中各晶粒相对于宏观坐标的取向用一组欧拉角（Euler angle）表示。设O-ABC是宏观直角坐标系，OA-轧向（RD），OB-横向（TD），OC-轧面法向（ND）；O-XYZ是微观晶轴坐标系，对正交晶系，OX-[100]，OY-[010]，OZ-[001]。O-XYZ相对于O-ABC的取向由一组相对于欧拉角（ψ、θ、ϕ）的转动获得，见图9.6-25。

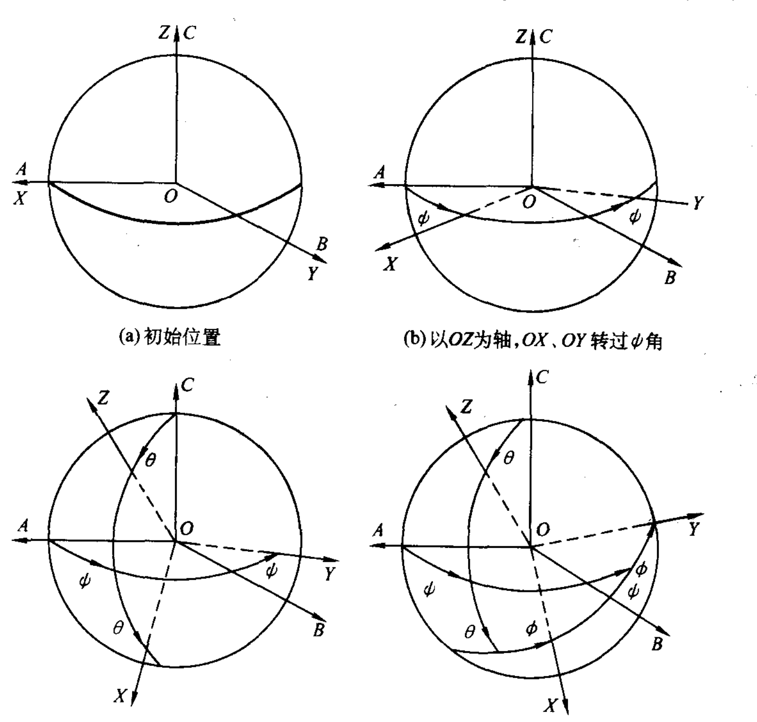


图9.6-25 用欧拉角（ψ、θ、ϕ）表示的取向关系

（所有转动均取逆时针方向为正）

由这三个转动可以确定O-XYZ相对于O-ABC的方位，故多晶体中每个晶粒都可以用一组欧拉角表示其取向Ω（ψ、θ、ϕ）。建立直角坐标系O-$\psi\theta\phi$，每种取向对应图中一点，将所有晶粒的Ω（ψ、θ、ϕ）均标注在该坐标系内，就得到如图9.6-26所示的取向分布图。对实际多晶材料不可能逐个确定每个晶粒的方位，需用取向密度ω（$\psi\theta\varphi$）表示各晶粒的取向分布情况，ω（$\psi\theta\phi$）的表达式：

$$\omega(\psi\theta\phi)=K\frac{\Delta V}{V}/(\sin\theta\Delta\theta\Delta\psi\Delta\phi) \qquad (9.6\text{-}9)$$

式中，$\sin\theta\Delta\psi\Delta\phi$是包含取向$\Omega$（$\psi\theta\phi$）的取向元，$\Delta V/V$是取向落在该取向元内的晶体体积与试样体积之比，$K=8\pi^2$，$\omega$（$\psi\theta\phi$）则为取向分布函数，记为ODF。习惯上令无序材料的ω（$\psi\theta\phi$）=1。

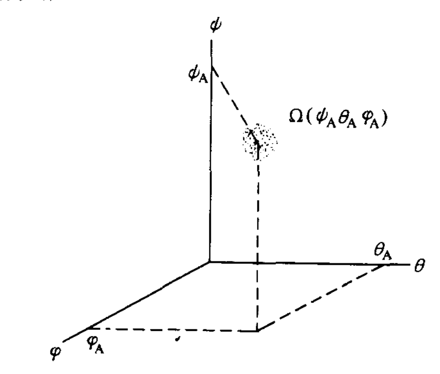


图9.6-26 取向分布示意图

ODF不能直接测定，需由定量极图来计算，即使对立方晶体也需至少两张不同 hkl 极图的极密度数据。将 $w\ (\psi\theta\phi)$ 与极密度 $q\ (\chi\eta)$（χ、η 分别是极点的纬度和经度均展开成无穷级数（球谐函数的级数），则求算 $\omega(\psi\,\theta\,\phi)$ 的工作归结为从极图级数的系数求算ODF级数的系数。此项工作应用大量复杂的数学方法，全部需由电子计算机完成，目前已有成熟的软件，并在不断的研究发展中。

ODF图是三维的，不便于绘制和阅读，通常是以一组恒 ψ 或恒 ϕ 截面图来显示（见图9.6-27）。截面图组清晰地给

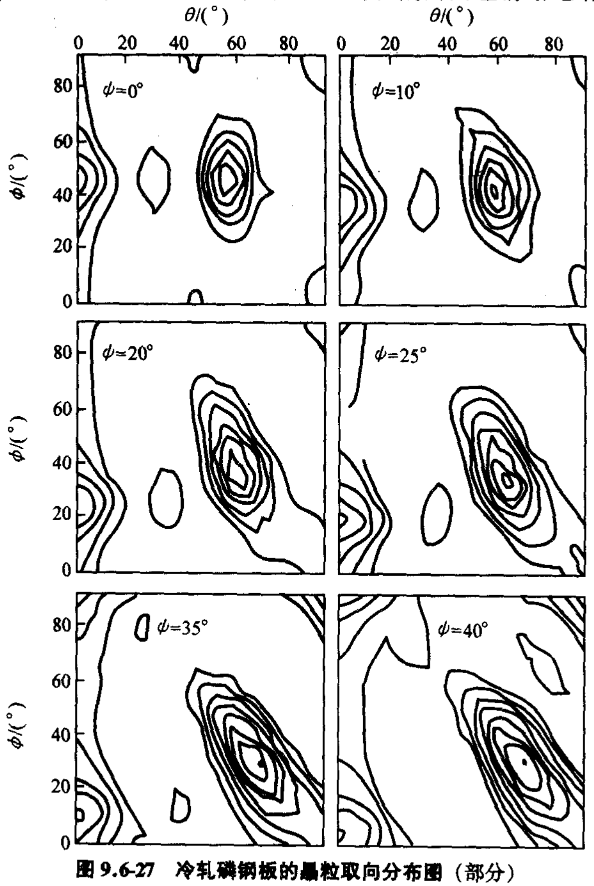


图9.6-27　冷轧磷钢板的晶粒取向分布图（部分）

出了哪些取向上 $\omega(\psi\,\theta\,\phi)$ 有峰值以及与之相应的那些织构组分的漫散情况。

2.3.2　取向分布函数的应用

取向分布函数能更完整地描述织构，虽然原理艰深，计算复杂，但它有不可替代的优越性：

1）由ODF上取向密度峰值对应的一组欧拉角（$\psi\,\theta\,\phi$）可以得到材料的织构指数 $\{hkl\}$ $<uvw>$。对正交晶轴的各晶系（立方、四方、正交），其解析式如下：

$$h:k:l=-a\sin\theta\cos\phi:b\sin\theta\sin\phi:c\cos\theta \qquad (9.6\text{-}10a)$$

$$u:v:w=\frac{1}{a}(\cos\theta\cos\psi\cos\phi-\sin\psi\sin\phi):\frac{1}{b}(-\cos\theta\cos\psi\sin\phi-\sin\psi\cos\phi):\frac{1}{c}\sin\theta\cos\psi \qquad (9.6\text{-}10b)$$

对六方晶系，如取四指数，并令 X、Y、Z 三轴分别与 $(10\bar{1}0)$、$(\bar{1}2\bar{1}0)$ 和 (0001) 面垂直，则有：

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ i \\ l \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & c/a \end{pmatrix}\begin{pmatrix} -\sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \qquad (9.6\text{-}11a)$$

$$\begin{pmatrix} u \\ v \\ t \\ w \end{pmatrix}=\begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & -1/3 & 0 \\ 0 & 2/3 & 0 \\ -1/\sqrt{3} & -1/3 & 0 \\ 0 & 0 & a/c \end{pmatrix}\begin{pmatrix} \cos\psi\cos\theta\cos\phi-\sin\psi\sin\phi \\ -\cos\psi\cos\theta\sin\phi-\sin\psi\cos\phi \\ \cos\psi\sin\theta \end{pmatrix} \qquad (9.6\text{-}11b)$$

2）由ODF数据可回算任意 $\{hkl\}$ 极图和任意轴向的反极图，而不需一一测量，特别是有些极图或反极图的测量在实验上相当困难甚至无法测定，这就更加显示取向分布函数的优越性；

3）取向分布函数是用解析式表达的，故可以利用ODF数据作为晶粒取向的计权函数，既可从单晶体的物理、力学性质的各向异性参数，计算多晶体相关性质的宏观各向异性，也可利用晶体学理论，预测材料的变形织构或相变、再结晶织构，并进一步与其它的物理和力学性能联系起来，因而具有更为深广的应用价值。

编写：漆　璿（上海交通大学）



第 7 章 Rietveld（瑞特符佑德）方法

研究物质晶体结构的最好方法就是利用衍射，其中包括了 X 射线、电子、中子和同步辐射等衍射方法。在 20 世纪 70 年代以前，任何物质的晶体结构，都必须经过分析单晶的衍射数据来确定。然而生长足够大适合进行衍射的单晶，有时是不可能的。这种只能靠单晶衍射数据来推算晶体结构的障碍，一直到 60 年代末期才由当时在澳大利亚攻读博士的荷兰学生 Hugo Rietveld 根据多晶中子衍射数据，利用衍射峰形拟合方法，对晶体结构进行了成功的修正，才有了突破。如今国际上一致同意这个方法应该叫做“Rietveld（瑞特符佑德）方法”，而不是“全谱拟合方法”。原因有下列三个：(1) 因为这个方法的主要目的是修正晶体结构，而不是衍射谱；(2) 因为 Rietveld 是第一个发明用电脑来分析多晶衍射谱所包含的晶体以及仪器的各种信息；(3) 是由于 Rietveld 大公无私地免费将他的电脑程序和所知的一切和大家共享。由于这些缘故，在过去的 30 年间，科研人员能够从多晶衍射数据对晶体进行了有系统的分析。

由于中子衍射峰形简单，而且基本符合高斯（Gaussian）分布，所以在 70 年代，Rietveld 方法在中子多晶衍射修正晶体结构方面得到了广泛的应用，并获得成功。1977 年 Cheetham 和 Taylor 总结该法在中子多晶衍射拟合修正了 170 个化合物的结构，共计 152 篇论文。从 1977 年开始该方法用于包括同步辐射的 X 射线衍射实验方面。Rietveld 在 1989 年时统计过，用该法已修正了近 2 000 个晶体结构。另外据不完全统计，在过去 35 年内利用该方法修正的晶体结构近 6 000 个。现在该方法已经是研究晶体结构的必要方法。在 1987，Hill 和 Howard 用 Rietveld 方法对混合矿物进行定量计算取得了成功。如今利用 X 射线多晶衍射数据对混合物进行无标样精确定量计算，已经是众多实验室的例行公事。

1 Rietveld 方法的数学原理

在 Rietveld 方法发明之前，就已经有许多电脑程序可以依据晶体的结构参数来计算晶体的 X 射线多晶衍射强度。但是那些程序所算出的只是各个衍射峰的位置和强度。由于可变参数数目的限制，人们无法用其来对结构进行修正，而只是用来对结构进行检测或验证而已。Rietveld 提出了利用电脑程序对由阶梯扫描所获得的多晶衍射强度（即观测值）和理论计算值比较，用最小二乘方拟合法调节有关参数，使计算值与观测值的残余（S_y）变为最小。S_y 的定义如下列方程式所示：

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \tag{9.7-1}$$

式中，$w_i = 1/y_i$；y_i 为在 i 步所得的观测强度；y_{ci} 为在 i 步所得的计算强度；$\sum$是所有数据点的总和。

用最小二乘方拟合法得到一组包含有对应着每个可修正参数的所有计算强度 y_{ci} 的正规方程。由于可调参数和衍射强度之间并非线性关系，所以最初的起始模型必须是个基本正确的模型，否则这种非线性二乘方拟合法将不会得到总最低值。若此，拟合结果要么不收敛，要么可能造成错误的最低值。这种现象并非Rietveld方法所独有，事实上所有的非线性二乘方拟合法都有相同的问题。

每一个晶体物质的多晶衍射谱可以视为许多独立衍射轮廓的集合体。每个独立衍射轮廓包括有峰高、峰的位置、峰宽、两个从峰的位置向外逐渐降低的尾巴，以及和布拉格（Bragg）反射强度 I_K 成正比的积分面积。此地的 K 是米勒指数，h，k，l. I_K 是与结构因子绝对值的平方，即 $|F_K|^2$ 成正比。除了极少数具有非常简单结构的多晶衍射谱之外，通常多晶衍射谱的衍射峰之间都有不同程度的覆盖或重叠。

Rietveld 方法有两个非常重要的特征，就是它没有特意或预先将所观测到的衍射峰去分派给某个布拉格峰，也没有设法分离重叠的峰。除此之外，所引用的起始的结构必须是正确的。该方法是个结构拟合方法，而不是寻找正确结构的方法。

通常在衍射谱中第 i 步上的强度 y_i 是由许多的拉格衍射所提供。计算强度 y_{ci} 取决于 $|F_K|^2$ 值，它是根据晶体结构模型计算出各个衍射峰强度加上邻近衍射峰以及背景的影响而得出的，即：

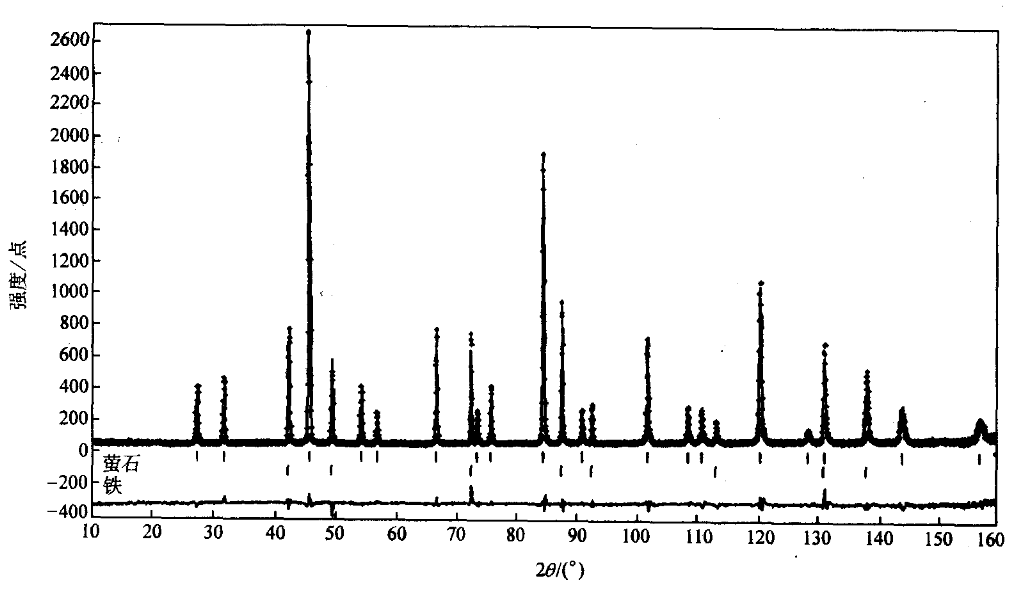


图 9.7-1 Rietveld 方法修正图例

$$y_{ci} = S\sum_K L_K \mid F_K \mid^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \qquad (9.7\text{-}2)$$

式中，S 为比例因子；K 为布拉格反射的米勒指数 h、k、l；L_K 包含着劳伦兹偏振和多重性因素；Φ 为反射峰的峰形函数；P_K 为择优取向函数；A 为吸收因子；F_K 为对 K 次布拉格反射的结构因数；y_{bi} 为在 i 步进点的背底强度。

在此的吸收因子 A 随衍射仪的不同而异。对布拉格-布伦塔诺（Bragg-Brentano）几何结构的 X 射线多晶衍射仪而言，平面的试样其表面垂直于衍射矢量，而且试样和探测器始终是保持着 θ-2θ 的关系，则此吸收因子可视为一个常数。对于其他的几何结构的 X 射线多晶衍射仪，则此吸收因子将随角度而变。另外，在许多现有的 Rietveld 方法电脑程序中，X 射线的两个 K_α 波长已经并入在计算 $|F_K|^2$ 强度之内，所以只需要用一个比例因子来计算。

图 9.7-1 为一典型的用 Rietveld 方法修正结果的图例。试样为萤石和铁。上方为实验观测值为“+”号，修正后计算值为实线，衍射谱下方的垂直短线是计算的衍射峰位置。此地，第 1 组为萤石，第 2 组为铁相。最下面是观测值与计算值的差值谱。

2　Rietveld 方法中所用的函数

2.1　背底强度（y_{bi}）

在第 i 步的背底强度，y_{bi}，可以用三种不同的方法获得：①用已知的背底强度表。②用手工从衍射谱中圈定出。③用特定的背底函数计算出。关于背底的修正，如今大家已同意，除非有特殊的原因，否则背底是应该修正的。如果背底需要修正的话，则 y_{bi} 应该是从一个可以修正的背底函数来计算出。此背底函数可以是经观测所得，当然最好是建立在物理原理的基础上，如包含有非晶态部分和温度扩散散射等因素。下列的五阶多项式是公认能够较好的拟合背底中含有宽阔凸起函数：

$$y_{bi} = \sum_{m=0}^{5} B_m[(2\theta_i/BKPOS) - 1] \qquad (9.7\text{-}3)$$

式中 $BKPOS$ 是必须输入的起始值。

2.2　峰形函数（ϕ）

粉末衍射的图形取决于：①试样本身的特征，如试样的晶体结构、完整性、畸变度、晶粒度、应力、缺陷、择优取向等。②实验条件，如所用不同几何结构的衍射、衍射仪的校正、单色器的性能等。在这些因素的作用下就产生了特定的粉末衍射峰形。由于在中子衍射时，中子的波长是高斯分布，所以在 Rietveld 的 1996 年论文中所用的峰形函数仅为简单的高斯函数。后来为了在应用于 X 射线衍射，峰形函数变的越来越复杂。目前最通用的电脑程序所用的峰形函数有：高斯（Gausian），劳伦兹（Lorentzian），变形劳伦兹（Modified Lorentzian），赝-沃伊特（pseudo-Voigt）和皮尔森 VII（Pearson VII）等。细节可以参考 Young 出版的《Rietveld 方法》。Young 和 Wiles 曾用不同的化合物的 X 射线衍数据，对不同峰形函数进行峰形拟合。拟合的结果表明高斯函数拟合最差，皮尔森 VII 拟合最好。结果还表明，不同峰形函数对结构中的晶胞参数影响不大，可是对温度因子却很有影响。

在目前，利用普通 X 射线衍射仪所得的粉末衍射结果，其准确度不如中子衍射。主要的原因是因为 X 射线衍射的峰形函数十分复杂，目前用来描述 X 射线衍射峰的峰形函数尚不够完善。这个现象在同步辐射衍射时可以有效的解决。

关于衍射峰宽的半高宽和衍射角的关系通常是写为：

$$H_K = \sqrt{(U\tan^2\theta + V\tan\theta + W)} \qquad (9.7\text{-}4)$$

此地的 U、V 和 W 是可修正的参数。这个函数成功地应用于分辨率较低的 X 射线和中子多晶衍射数据的修正。

2.3　择优取向函数（P_K）

择优取向的发生是由于一些晶体试样在制样时，某个晶面容易形成固定方向的排列。其结果是观测到的衍射峰之间的相对强度和实际强度不相符合。择优取向对衍射峰所造成的影响可以用下列的马曲-都拉斯（March-Dollase）函数来修正：

$$P_K = (G_1^2\cos^2\alpha_K + (1/G_2)\sin^2\alpha_K)^{-3/2} \qquad (9.7\text{-}5)$$

式中，G_1 和 G_2 为可修正参数；α_K 是 d_K^* 和纤维轴向的角度。择优取向修正的正确与否，直接关系到定量计算的结果。

2.4　结构因数（F_K）

结构因数，F_K，可以写为

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)]\exp[-M_j] \qquad (9.7\text{-}6)$$

式中，h，k 和 l 为米勒指数。x_j，y_j 和 z_j 为 j 原子在晶胞中的位置系数。N_j 为 j 原子位置的占位倍数，也就是该位置的实际占位率除以多重性因数。此地要注意的是，在进行定量计算时，各相的多重性因数必须是以同样的方法来计算得到的。

$$M_j = 8\pi^2 \overline{u_S^2}\sin^2\theta/\lambda^2 \qquad (9.7\text{-}7)$$

式中，$\overline{u_S^2}$ 为 j 原子在平行衍射矢量方向的热位移的均方根值。

3　Rietveld 方法可以修正的参数以及修正策略

Rietveld 方法中可以修正的参数可分为整体（global）和物相（phase）两类参数。其中整体参数有背底因子、比例因子和零点漂移，至于物相参数则包括如晶胞参数、温度因子、峰形函数等约 10 多个参数。因为选择在何时修正那个参数会直接影响到最终的修正结果，所以不可盲目的对可修正参数同时或进行不必要的修正。在每轮修正后，应检查计算谱和衍射谱间的差异，做适当的调整后，再进行修正。在 1999 年国际晶体学联合协会的多晶衍射委员会制定了有关 Rietveld 方法在修正晶体结构的指南。现在将可修正参数的修正次序及可能面临的问题，按应该修正的次序阐述如下。

3.1　背底和比例因子

一般的背底只要修正 3 到 4 阶的系数即可。

所有各相的比例因子均应同时修正。如果该相的含量很少，则比例因子可能出现负值。在这个情况下，应该在起始阶段，不对该相进行修正。

3.2　晶胞参数

在起始阶段仅修正主要物相。确认所选用的晶胞参数是能够符合衍射峰的位置。

含量较少的物相，其晶胞参数应该固定于用其他方法所得的数据，如从 JCPDS 数据或单晶实验结果。



3.3 峰形参数

在起始阶段仅修正主要物相。起始值最好是选择一个介于高斯与劳伦兹函数中间的值。注意所提供的衍射峰范围，在计算后要能够覆盖整个衍射峰。这个可以从计算谱中峰尾切断的情况来判断，所提供的衍射峰范围是否足够。一般而言，使用纯劳伦兹函数时，需要计算 15 个半高宽的范围。然而在使用纯高斯函数时，则只需计算 2 个半高宽的范围。

3.4 2θ 零点漂移

假如仪器是精确地校正时，而且试样是无限吸收，则仪器零点应该是 0.00°。如果对已知标样修正后的仪器零点大于 0.05°，则应该重新校正仪器。否则在仪器零点有明显的偏移时，应该检测晶胞参数和峰宽是否仍然合理。

3.5 峰宽参数

在起始阶段仅修正主要物相。首先先修正 W。如果峰宽是随衍射角而改变，则需接着修正 U 和 V。

因为通常衍射峰的半高宽（FWHM）是从方程式（9.7-4）中求出。对于含量较少的物相，括弧内的值在修正时可能会成为负值，而导致电脑死机现象。此时应将 U 和 V 值固定于 0，W 值固定于 0.02 左右。

3.6 温度因子

对于定量计算是十分重要的。混合物中的每个物相的温度因子都不一样。必须要有足够的高 2θ 范围的峰，才能有好的结果。起始值应该在合理的数值，相似的原子应该设定相同的热振动参数。

3.7 择优取向因子

必须事先确定择优取向的方向。虽然在利用全谱进行拟合修正时，择优取向现象对定量的计算结果不是十分重要，但是如果试样的择优取向十分严重时，也就是修正的结果远离 1.0 的话，那就应该重新制样，收集新的衍射数据，以尽量减小择优取向的现象。

3.8 晶胞参数、峰形参数、峰宽参数及温度因子

对先前未修正或含量较少的物相进行修正。只在有足够的衍射峰强度及数目的情况下，才能进行修正。否则应该输入理论值，固定不变。

4 修正结果的剩余方差因子

虽然从观察谱、计算谱以及两谱的差值谱来对用 Rietveld 方法进行晶体结构修正后的结果进行判据，是一种简单而且有效的方法。但是这种方法缺少准则，所以利用剩余方差 R 因子可以从数学和物理方面来对修正的结果进行判断。表 9.7-1 列出在 Rietveld 方法中所常用的剩余方差因子。

表 9.7-1 几种常用的拟合结果数值判据

名称	数学公式
图形剩余方差因子（R_w）	$R_w = \dfrac{\sum \lvert y_i - y_{ic} \rvert}{\sum y_i}$
加权图形剩余方差因子（R_{wp}）	$R_{wp} = \left[\dfrac{\sum w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$
布拉格剩余方差因子（R_B）	$R_B = \dfrac{\sum \lvert I_{ko} - I_{kc} \rvert}{\sum I_{ko}}$
期望剩余方差因子（R_{exp}）	$R_{exp} = \left[\dfrac{N-P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}$
拟合优值（GofF）	$GofF = \left[\dfrac{R_{wp}}{R_{exp}} \right]^2$
德宾-瓦特森统计值（d）	$d = \sum_{i=2}^{N} (\Delta y_i - \Delta y_{i-1})^2 / \sum_{i=1}^{N} \Delta y_i^2$

注：y_i 为第 i 步的观测衍射强度；y_{ic} 为第 i 步的计算衍射强度；w_i 为第 i 步的权因子；I_{ko} 为第 i 步的反射的观测积分强度；I_{kc} 为第 i 步对反射的计算积分强度；N 为修正时的全部观测数目；P 为修正参数数目；Δy_i 为在 i 步的计算与观测衍射强度的差值。

一般而言，剩余方差因子（R）值越小，则意味着计算谱更接近观察谱。可是单一的低 R 值，并不能真正认为修正后的模型是正确的。因为当同时修正越多的参数时，将可得到较低的 R 值。所以应该对有独立性的参数进行核实。例如利用化学分析结果对占有率进行核实，或对该类化合物的键长和角度进行核算。现将常用的 R 因子其物理意义阐述如下。

1）加权图形剩余方差因子（R_{wp}）是最常用的因子。它表现出计算谱（其中包括结构、峰形和背底模式）和观察谱的拟合程度。它受峰形参数（包括峰形和峰宽）的影响较小。该因子的分子是在最小二乘方法中所希望减小的部分。在实际计算时，根据试样的性质、晶体结构模型和修正策略等因素，当 R_{wp} 达到 5% ~ 15% 时，其修正结果被认为是可靠的。

2）布拉格剩余方差因子（R_B）是计量晶体结构模型的正确程度。一般而言，它的值要比实际情况低些。所以有时即便该值很小，但是所计算出的晶体结构模型和实际的结构还有一定的差距。当其达到 0.5% ~ 5% 时，其修正结果被认为是可接受的。

3）期望剩余方差因子（R_{exp}）只有统计学上的意义。它指明了 R_{wp} 可能达到的最低值。在“完全正确”拟合的情况下，$R_{wp} = R_{exp}$，同时 $G_{oF} = 1.0$。

4）拟合优值（G_{oF}）是比较 R_{wp} 和 R_{exp} 的大小差距。在完全正确拟合时，其值为 1.0。如果 G_{oF} 的值是介于 1.0 和 1.3 之间，则可以认为修正结果是正确的。如果 $G_{oF} < 1.0$，则意味着统计误差远大于模型误差，其原因最可能是背底太高或模型中修正了过多的参数。如果 $G_{oF} > 2.0$，则意味着所选用的模型不正确，或是衍射数据的计数太高。

5）德宾-瓦特森统计（d）的理想值是 2.00。它表现了相邻 y_i 值间的关系。如果布拉格积分强度或衍射峰形的计算与实验值不一致时，d 值将偏离 2.00。

5 Rietveld 方法的应用

根据 Rietveld 方法可修正的参数，其在晶体学上的应用简述如下。

1）2θ 零点漂移　利用已知确切结构和晶胞参数的标样，如 Si 或 α-Al_2O_3 等可以对衍射仪的 2θ 零点进行确认或校正。

2）试样位移　在衍射仪的 2θ 零点校正后，可以计算出试样的位移。

3）晶胞参数　经过修正可以确定晶体的结构参数，如晶胞的大小、各原子在晶胞中的位置、占位率和温度因子等

等。尤其是占位率，在研究金属合金和矿物固溶体方面有很大的帮助。

4）比例因子　每一种结晶物相都具有惟一的衍射峰系列和衍射强度，同时每一物相的衍射峰的强度是其含量的函数。所以在试样中的所有物相都确定的情况时，从比例因子可以对各相进行无标样定量。试样中 a 相的质量分数 W_a 可以从 Rietveld 方法求出物相的比例因子 S，用下式算出。

$$W_a = \frac{S_a Z_a M_a V_a}{\sum_n S_n Z_n M_n V_n} \tag{9.7-8}$$

式中，S_n、Z_n、M_n 和 V_n 为第 n 相的比例因子、化合式分子单位数、化合式分子质量和晶胞体积。如果试样中含有非晶相或未知物相，则必须在混合试样中加入一已知量的标样，例如 Si 或 $\alpha\text{-}Al_2O_3$。用 Rietveld 方法计算出标样在试样中含量，再和实践添加量相比即可算出非晶相或未知物相的含量。

5）峰型函数及半高宽　Rietveld 方法修正结构所修正的是两类参数：一类是结构参数，另一类是峰形参数。衍射线的峰形取决所用的设备、实验条件，以及与试样的微结构和其他性质有关。在 Rietveld 方法中 X 射线衍射峰的峰形可用赝沃伊特或皮尔森Ⅶ函数满意地拟合。该二函数都是由高斯函数和洛伦兹函数按一定方式组合出来的。高斯函数部分的线宽可以用式（9.7-4）来模拟。其中参数 U 与微应力有关，V 和 W 只与仪器实验条件有关。如果用无微应力和无晶粒细化加宽的试样作为标样，拟合线宽参数 U，V 和 W，在相同的实验条件下，拟合无晶粒宽化，只有微应力试样的衍射峰形，拟合时设定仪器引起的线宽参数 V，W 不变，仅改变试样线宽参数的 U_s 值，则微应力参数 ε 可用下式求出。

$$\varepsilon = \pi\sqrt{\frac{U_S - U}{1\,440\ln 2}} \tag{9.7-9}$$

衍射线宽的洛伦兹函数部分，可用 $H_L = r\sec\theta$ 来模拟。由于晶粒细化衍射线宽化只与洛伦兹函数部分有关。在相同的实验条件下，分别测定无晶粒细化标样和待测试样的衍射线宽参数 r_S 和 r。则在入射线的波长为 λ 时，晶粒平均尺寸 D 可由下式求得：

$$D = \frac{180}{\pi}\left(\frac{\lambda}{r - r_S}\right) \tag{9.7-10}$$

6　Rietveld 方法的实验要求

Rietveld 方法已经广泛地用于利用粉末衍射数据来修正晶体结构，特别是在中子衍射方面获得了十分满意的结果。在 X 射线衍射方面，在找到适当的峰形函数以及半高宽随衍射角变化函数的情况下，即使用一般 X 射线源，也有可能在很短时间内成功地修正一个晶体结构。

随着同步辐射加速器的发展，许多传统 X 射线衍射所面临的问题得到解决。同步辐射 X 射线衍射的优点是：①同步辐射的连续谱是平滑的，不伴随特征谱线，对于所有能量的辐射几乎是完全偏振的。所以衍射峰形比较简单，符合对称型高斯函数分布。②同步辐射源的 $\sin\theta/\lambda$ 值大，可收集尽可能多的衍射线。③同步辐射强度大，在相同分辨率的情况下，计数率比普通 X 射线管（50 kV，20 mA）约大1 000倍。所以可以缩短测试时间。

绝大多数的 Rietveld 方法电脑程序需要的数据是要以 2θ 阶梯扫描来收集。数据收集的条件，包括全谱收集的步数、步宽、每步停留时间、衍射强度（特别是高角度）、面间距 d 值范围和布拉格衍射数目等，都明显地影响瑞特符佑德法修正的结果，应给予重视。

一般而言，最佳的时间效率的数据收集条件是：最强一步的累计计数为 10 000～20 000 之间，这样可以得到较合理的估计标准差（esd）。阶梯扫描步宽为最强衍射峰半高宽的 0.2～0.5 宽度，如果再减小步宽则浪费仪器的使用时间，而不会增加精确度。高角度的数据要收集，其目的在增加实验观察数目与修正参数比例。而且温度因子要靠高角度的数据来修正。如果是用可变狭缝来收集数据，则在进行 Rietveld 方法修正之前，衍射峰的测试强度可能要转换成固定狭缝。

编写：蒋建中（浙江大学）

第 8 章　单晶取向的测定

单晶定向，就是要确定单晶体内主要的结晶学方向（如立方晶体的［001］、［011］、［111］方向）与试样的宏观坐标（如丝或棒的轴向，晶片表面法向）之间的方位关系。以 X 射线衍射进行单晶定向的主要方法是劳厄法或劳厄法与衍射仪法相结合。

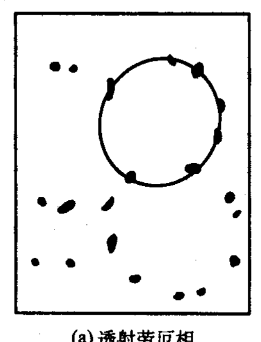
1　劳厄法及单晶劳厄相的特点

1.1　劳厄法

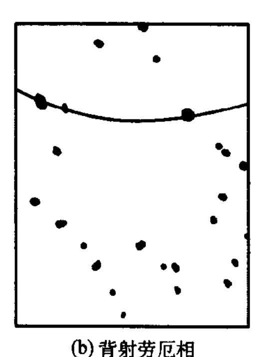
劳厄法是以包含连续谱的‘白色’X 射线为光源的针孔法，‘白光’照射到不动的单晶体上，用与入射线垂直的底片接收衍射线，按光源、试样、底片三者的位置分为透射法和背射法（见图 9.1-16）。由于不动单晶的各晶面与由一定方向入射的 X 射线之间的夹角 θ 及自身的 d 值都是确定的，它们将各自选择入射光中符合布拉格方程的波长的射线进行衍射，在底片上得到规则排列的劳厄斑点（图 9.8-1）。

1.2　单晶劳厄相的特点

图 9.8-1 表明，单晶劳厄斑点由排列成一系列二次曲线（椭圆、抛物线、双曲线及直线），可以证明，在一单晶体中，属于同一晶带的各晶带面，其劳厄斑点在同一根二次曲线上。



(a) 透射劳厄相



(b) 背射劳厄相

图 9.8-1　Al 单晶劳厄相

为说明劳厄相的特点，将倒易空间的衍射方程式化为如下的形式（对比式 9.1-14）：

$$S' - S = \lambda g \qquad (9.8\text{-}1)$$

式中，S' 和 S 都是单位矢量，反射球半径就变为 1，倒易点则由于波长的变化而伸展为一指向倒易原点的线段——倒易杆，近倒易原点一端对应倒易矢量 λ_{SWLg}，远点对应 λ_{mg}。当倒易杆与反射球相交，就发生衍射，衍射线自反射球心 C 指向该交点，其波长决定于交点在杆上的位置。这种图解法只有一个反射球，衍射线始于一点，易于分析衍射花样特点（见图 9.8-2b）。

图 9.8-2　劳厄法倒易点阵图解

由晶体学可知，属于同一晶带的各晶带面的倒易阵点（以及倒易杆）都处于通过倒易原点并垂直于晶带轴的同一平面上。显然此平面与反射球必相交于一通过倒易原点的 O^* 的小圆，此晶带中所有符合衍射条件的晶带面的衍射线都在以此小圆为底、以 ϕ（晶带轴 Z.A. 与入射线的夹角）为半顶角的圆锥面上，若使底片与入射线垂直，在不同的 ϕ 角条件下，可得到不同形式的二次曲线，如表 9.8-1 所示。

表 9.8-1　劳厄相中二次曲线的形成

ϕ	晶带面衍射锥形式	在透射底片上	在背射底片上
< 45°		椭圆	无
45°		抛物线	无

续表 9.8-1

ϕ	晶带面衍射锥形式	在透射底片上	在背射底片上
$45° < \phi < 90°$	S′　Z.A　ϕ　S	双曲线	双曲线
90°	Z.A　S′　ϕ　S	直线	直线

2　单晶定向

用劳厄法进行单晶定向，首先要把劳厄斑点转化为相应衍射面和晶带轴的极点，并将它们指标化，得到待测晶体的投影图，再由此图量出宏观坐标与主要结晶学方向间的夹角，即完成单晶定向。其中关键步骤是由劳厄斑点到极点的转化及极点指数的确定。

2.1　利用格仑宁格网进行单晶定向

背射劳厄法方便易行（试样不需‘透明’），作单晶定向常用此法。由表 9.8-1 得知，背射劳厄斑点排列成双曲线或直线，利用格仑宁格网（配合使用乌氏网）可将这些斑点转化为衍射面的极点。图 9.8-3 是用于测量背射劳厄斑点的格仑宁格网，图的上半部是由 x、y 轴和一系列双曲线构成的坐标网，下半部是一量角器。x 方向的双曲线是恒 γ 线（γ 是经度），y 方向的双曲线是恒 δ 线（δ 是纬度），此坐标网表示在一定的拍摄距离 D 下（网下注明 $2D$ 长度），极点坐标为 γ、δ 时的衍射斑位置。

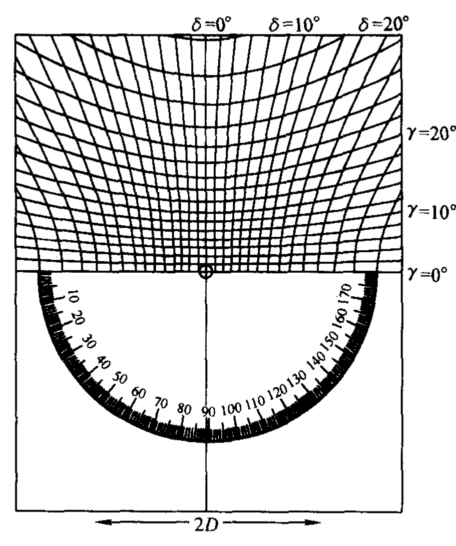


图 9.8-3　格仑宁格网

利用格仑宁格网进行单晶定向的步骤如下。

1）标记宏观坐标　将底片上的劳厄斑点描画在透明纸上，以入射线与底片的交点为原点按试样的宏观坐标建立直角坐标 $O\text{-}XY$（见图 9.8-4a）。

2）在底片上选取 3～5 根最为清晰的由劳厄斑点构成的双曲线作为测量对象，将这些线条及其交点给予编号（见图 9.8-4a）。我们获取极点的对象是：与双曲线对应的晶带轴，以及和双曲线交点所对应的同时属于两个或更多晶带的晶面，而不是所有的斑点。

3）测量底片　将描画有劳厄相的透明纸与格仑宁格网中心对准叠合，相对转动，使格氏网上 Ox 向的网线与一待测双曲线重合（或平行），读出其对应的 γ 角，这就是晶带大圆的经度；同时读出 Oy 与 OY 的夹角 ε（注意：记下偏转的方向），这是晶带轴在底片上的投影与 OY 轴的夹角（见图 9.8-4b）。

4）标注极点　取乌氏网，其 NS 轴命为 Ox，WE 轴命为 Oy，将一张画有 $O\text{-}XY$ 轴的透明纸，覆盖其上，两者中心重合，转动透明纸，按测得的 ε 和 γ 画出相应的经线大圆弧，并在赤道上距大圆弧 90°处标示晶带轴极点（见图 9.8-4c）。包含所有晶带大圆弧及其相应的晶带轴的图样就是劳厄相对应的投影图（见图 9.8-5a）。用乌氏网测量各交点的 γ、δ 坐标，与用格氏网在底片上测量的坐标对照，若有不符，检查后重绘。投影图上应标注与底片上相同的编号。

5）极点的指标化　在描绘出的投影图上取晶带轴极点和晶带大圆的交点作为标定的对象，如图 9.8-5a 中的 M、N 及 P_A、P_B、P_C、P_D、P_E 各点。确定这些点的指数通常是用尝试法，即与单晶的标准投影图或标准的晶面夹角表对照。

① 标准投影图对照法　根据劳厄相的对称性，从投影图上取一可能为低指数的点，如图 9.8-5a 中的 M，根据对称性推测它可能是 001 点，将此点用乌氏网的操作转动到投影图的中心，其它各点也作相同的转动到新位置（如图 9.8-5b）。取基圆半径与乌氏网相同的（001）标准投影图，将转动后的投影图覆于其上，二圆心重合相对转动，使待定极点与标准投影点重合。若不能重合，换不同投影面的标准投影图再对，或将其它极点移至中心，重复上述动作，一旦重合，各极点指数由标准投影图给出，见图 9.8-5c）。

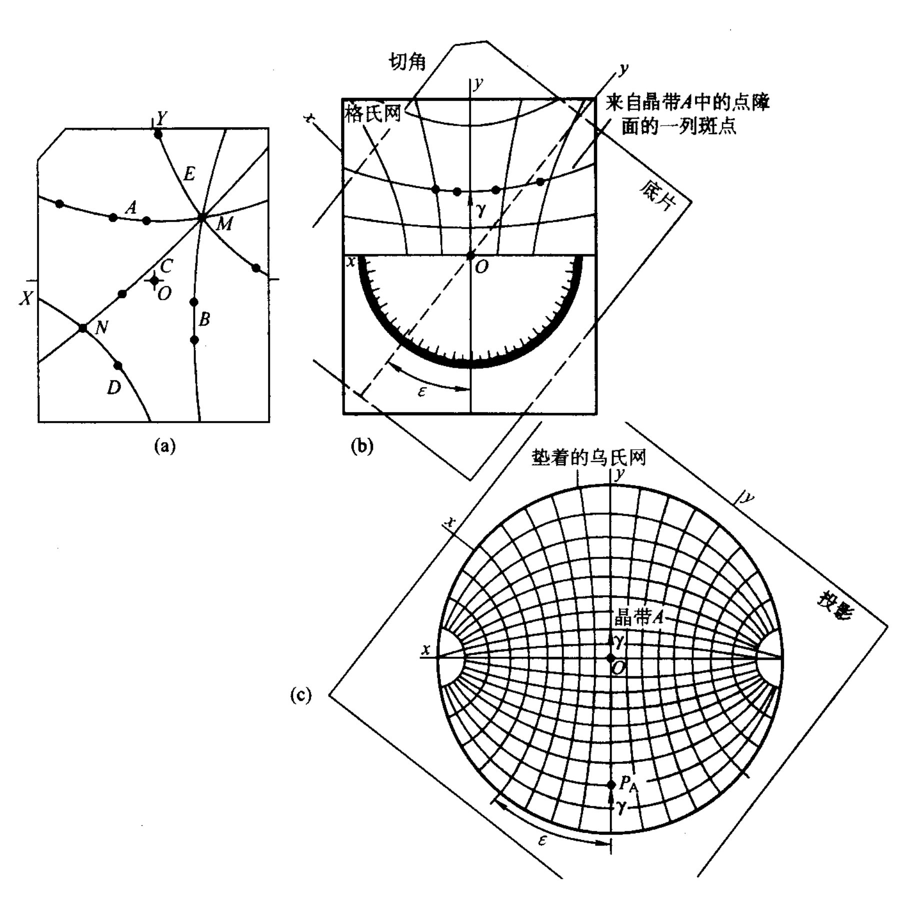


图 9.8-4　Al 单晶背射劳厄法单晶定向-1

(a) 劳厄斑点；(b) 用格氏网测量；(c) 描绘晶带面所在经线及晶带轴

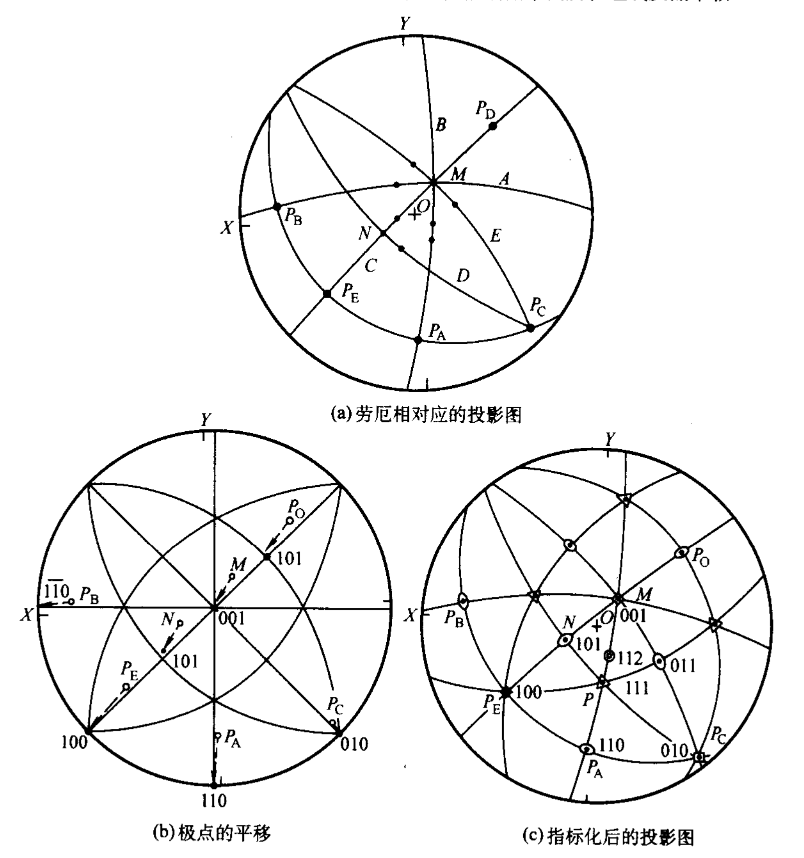


图 9.8-5　Al 单晶背射劳厄法单晶定向-2



② 与标准的晶面夹角表对照法　用乌氏网测量投影图中各极点间的夹角，将其与标准的晶面夹角表对照，当所有夹角和指数都能达到‘自洽’时，指标化即告完成。

上述方法对立方晶体较为简便，因其晶面间的关系与点阵常数无关，标准投影图与晶面夹角都有标准数据；对非立方晶体则应取点阵参数相应的图表对照。

6）单晶定向　用乌氏网测量晶体的宏观坐标 *O-XY*（可为晶体轴向或晶片表面法向等）与主要的结晶学方向（立方晶体为［001］、［011］、［111］）之间的夹角，并标注在标准投影三角形内，如图 9.8-6 所示。至此单晶定向完成。

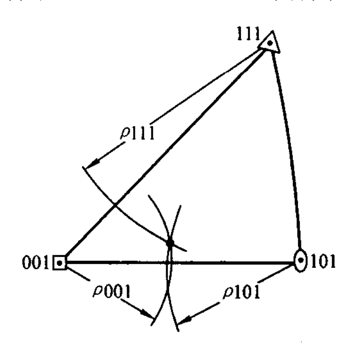


图 9.8-6　在标准投影三角形内表示晶体取向

透射劳厄法也可用于单晶定向，所用工具是与格氏网类似的 Leonhardt 网（见图 9.8-7），它也由两套曲线构成，虚线是恒经度线，实线是恒纬度线，使用方法与格氏网类同，由于透射法较少使用，不再赘述。

2.2　单晶定向的衍射仪法

用劳厄法进行单晶定向的误差决定于试样设置的准确和衍射斑点的大小，拍摄距离偏差及斑点漫散使极点坐标位移，可能造成数度的定向误差，为获得较高精度的定向，需在劳厄法初步定向的基础上用衍射仪法精确定向。

被测的单晶体以反射法的方式安装在织构附件上，选定准备确定取向的晶面，将计数管放置在其衍射角处不动，在一系列 α 角位置上作 β 转动，同时记录衍射强度，其最高峰对应的 α、β 即为该晶面的极点位置（见图 9.8-8）。α、β 的扫描范围可根据劳厄法初步定向的结果选定。为完全确定晶体的取向，至少需测定三个基本结晶学方向的极点。在衍射仪上进行单晶定向应采用平行光束，可使定向精度优于 1°。

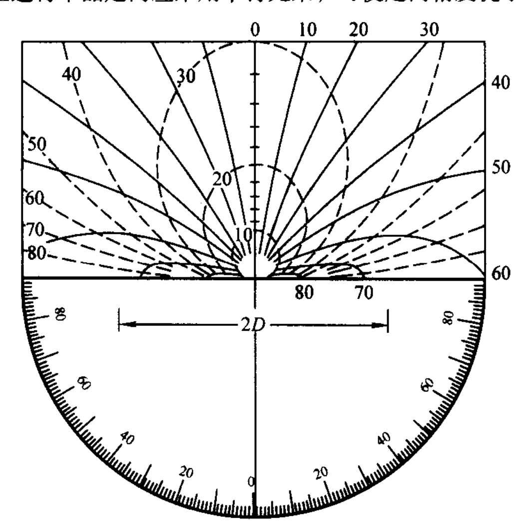


图 9.8-7　Leonhardt 网

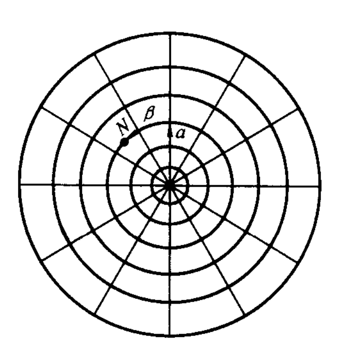


图 9.8-8　衍射仪法单晶取向的标注

编写：漆　璿（上海交通大学）

第9章　同步辐射X射线吸收精细结构

X射线吸收精细结构（X-ray absorption of fine structure，XAFS）是目前测量物质微观结构的主要方法之一。人们通过长期的研究，已证实XAFS信号反映了吸收原子周围的短程结构信息，即一个以吸收原子为中心形成的原子簇构成情况。具体来讲，XAFS实验数据经过处理以后可以得到某种吸收原子周围的平均配位数、间距、原子内部的电子结构和原子间的几何结构，而这些结构信息在宏观上决定了材料的一些物理和化学特性，所以XAFS实验具有很强的实用性。XAFS实验探测原子短程结构，所以与X射线衍射实验（XRD）相比具有更广泛的应用范围，它不仅适用于晶体，还可适用于非晶体；它可以研究固体，同样可以测量液态甚至气体的原子短程结构。XAFS现象早在20世纪20年代就已发现，但是关于其本质的认识却直到半个世纪后才有比较清楚的认识，这是由于对XAFS实验中吸收边附近及其边后1 000 eV范围内的精细结构产生机制存在不同的看法，这也直接制约了其实验用途；而且由于XAFS实验需要一种能量（或波长）连续可变的X射线光束才能实现，利用普通的X射线光源需要测试很长时间，因此严重制约其实际应用，直到同步辐射光源产生以后，XAFS实验的应用瓶颈才得以解决，从而真正成为测量材料微观结构信息的有力工具。同步辐射光源作为一种高强度、宽频率带的光源，可以发射包括软X射线和硬X射线在内的波长连续可变的光线，理论上可满足常规元素的XAFS测试。XAFS由于应用范围很广，在同步辐射实验室中一般都有相应的光束线和实验站，在世界范围，曾经占到了全部同步辐射实验站数量的1/3～1/4。目前，XAFS实验作为一种测定材料原子短程结构的有效工具，覆盖了材料、生物、地矿、环境、物理和化工等多个学科领域。而且关于它的研究工作仍有进一步深入的可能性，因此，XAFS工作具有很强的实用性，值得大力推广使用该技术。

1　XAFS

1.1　吸收边概念

发射X射线进入一种材料时会发生一些能量交换作用，可以是弹性散射、非弹性散射、光电吸收、热效应等。一般来说，X射线穿过物质以后，由于部分能量被吸收或转换，其强度都要减弱。当物质由轻元素组成时，散射作用占了较大的比重；如果还有较重元素，那么光电吸收表现就明显一些。设入射光强度为I_0，透射光强度为I_1，则它们满足以下关系式：

$$I_1 = I_0 e^{-\mu x} \tag{9.9-1}$$

式中，x为样品厚度，μ称为线吸收系数。如果把μ和入射光能量E（或波长λ）分别作为X、Y轴建立坐标，可以看到μ并不是随E单调变化的，它会在某些位置出现突跃，这就是通常所说的吸收边（如图9.9-1）。吸收边一般指$\mu(E)$曲线上升时出现拐点的能量位置，即$E=E_0$处，E_0称为吸收阈值。

人们经过大量的实验和理论工作认为，当入射光能量等于被照射样品某内层电子的电离能时，发生吸收的量子效应，即吸收量陡增，使电子电离为光电子脱离原子核束缚出射或跃迁到高能级电子轨道，从而使吸收系数出现突跃。对于同一元素原子来说，从不同能级或不同电子轨道电离的电子的吸收能量是不一样的，即吸收边位置是不一样的，比如，K、L_1、L_2和L_3边表示1 s、2 s、2 $p_{1/2}$和2 $p_{3/2}$电子被电离时对应的吸收边。一般来说，这四种边的能量位置依次增高。对于不同元素来说，一般的规律是，原子序数越大，相同吸收边的能量位置越高，而且相邻元素的同种吸收边位置一般相差500 eV以上。总的来说，每种元素的每个吸收边所对应的能量数值是一个固定的特征值，这样就为实验上任意测试某种元素的某个能量边提供了可能性。比如一种样品，如果含有几种可测的元素，我们可以通过选择某个能量范围段光束来实现对某种元素某个吸收边的测量，如此反复就可以把所有目标元素的吸收边结构比较精确地测定。当然，如果样品中含有相邻元素，那么在测试其中某种元素时会受到相邻元素吸收边的干扰而产生较强的背底。

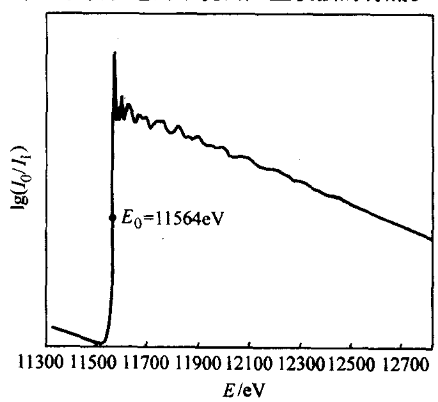


图9.9-1　吸收边示意图

1.2　XAFS发展历史

精细结构现象最初是由Fricke和Hertz在1920年分别发现的，而得到完全的XAFS谱是Ray和Kievet等在1929年实现的，但是关于这种现象的解释却经历了50年的争辩才有定论的。Kossel早在1920年就对近边强振精细结构有了解释，认为这些吸收峰是由激发的光电子跃迁到一系列外层未占据轨道引起的，但是对于边后扩展部分（EXAFS）的弱振荡形成机制却一直争吵不休。

1931年Kronig首先试图用量子力学来解释EXAFS，认为这是由布里渊区边界上的能隙造成的，反映了晶体的排列周期性，即由长程有序决定的，这种说法被称为长程有序理论（long rang order，LRO）。随即，Hanawalt又发现EXAFS现象跟温度密切相关，温度低的振幅大。有意思的是，不久Kronig又因为非晶材料中也出现了EXAFS现象，因此认为EXAFS是由近邻原子对光电子的散射再反过来调制光电子的终态波函数而造成的，该说法被称为短程有序理论（short rang order，SRO）。这样，Kronig本人就被这两种很不一样的解释所困扰。后面陆续有人补充SRO，提出：光电子的终态波函数中包括吸收原子位置能造成的相移；近邻原子跟中心吸收原子的距离存在一个无序度影响，这是由于实际样品中的原子受到热振动和统计涨落的影响，而使其位置与理想位置存在一定的偏差，这可以引入一个Debye－Waller因子来加以修正。直到1970年，Sayers等基于单电子散射理论推导出一个理论表式，将它作傅里叶变换，得出傅里叶变换图上峰位对应于配位原子的位置，峰高与配位数有关，这迅速得到了实验的证实。该结果彻底否定了LRO，相应地肯定了SRO的正确性，并使EXAFS可以作为一种测定原子结构信息的



利器而被广泛应用。

2　XANES

通常来讲，吸收边附近及其边后接近1 000 eV的地方都存在一些分离的峰或波形起伏，这称为精细结构。分为两大部分：一是近边结构（X-ray absorption near edge structure，XANES），一般指从边前10 eV到边后50电子伏特的这个区域，该区域还可细分为边前和边后两个部分；二是扩展边部分（extended X-ray absorption of fine structure，EXAFS），也称为广延结构区，从边后50 eV到边后1 000 eV左右。XANES和EXAFS划分如图9.9-2所示。前者的特点是存在一些分离的吸收主峰、吸收峰、肩峰和预峰等。

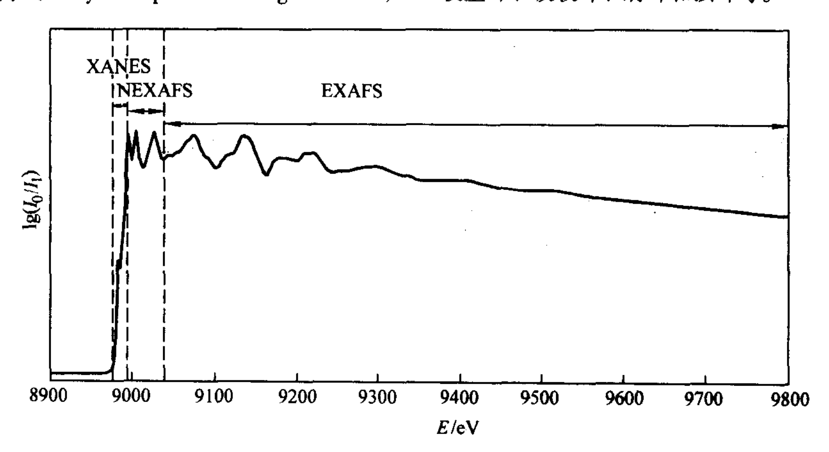


图9.9-2　XAFS区域划分图

2.1　吸收边位置

由于XANES包括的是吸收边附近的能量范围，所以它的很多性质与吸收边紧密相关。吸收边的位置和吸收原子的价电子情况很有关系，对于离子化合物中活性强的金属元素，如果氧化态不一样，那么氧化态高的吸收边将向高能侧移动大约几个电子伏特，一般认为，这是由于其外层电子减少，使原子核对内层电子的束缚力增加，所以需要更高的能量才能电离。这种情况下，可以通过对比XANES谱形、峰位判断样品中金属元素的价态。而对于共价键化合物，情况就比较复杂，因为共价键结合方式跟离子键很不一样，占据轨道共价结合类型、程度都影响着吸收边的位置，较难判断。还有其他很多因素也制约着吸收边的位置，特别是分子的几何特征很有关系。例如，对于烃类同系物和四面体原子簇等简单分子已总结出一个关系式：

$$KR = C \tag{9.9-2}$$

式中，R为原子间距，K为R对应的吸收峰所在的光电子波矢，C为一常数，此公式在R变化范围小于20%时适用。

2.2　吸收边形状

影响吸收边附近的各吸收峰的出现是否、强度、形状的因素很多，他们包括配位原子的种类、对称性和成键类型等。首先，吸收系数开始上升时会出现一些微小的起伏结构，这是由于吸收原子的d、p轨道可能形成杂化轨道，使得原来禁阻的1s向nd轨道跃迁成为可能，但强度一般很小，比如Mn元素就在吸收系数起来时存在一个起伏阶段。其次，吸收边附近有时会出现一些小肩峰，这是另一种本不允许的跃迁造成的，即由1s向（$n+1$）s进行跃迁，但是它的强度不高，不足以形成独立的吸收峰，该现象在过渡元素中表现很明显，比如Cu元素就有一个明显的小肩峰，这与Cu原子的价态、成键类型无关，但出现的具体位置却受这些因素影响。

吸收主峰的强度与原子价带很有关系，如在过渡元素和稀土元素中，跃迁是向不满的p或d壳层进行的，此时吸收强度很大，出现尖锐的高强峰，称为白线。氧离子配位和小原子配位也容易出现白线。当然，吸收主峰有时候也会出现分裂，这是由于配位体的不对称性破坏了p轨道系的简并，使跃迁向着不同的p轨道进行，从而产生了一系列的吸收峰，即吸收峰分裂现象。

影响吸收主峰宽度的因素则主要包括配位体形状和成键类型等。比如，四面体配位一般造成主吸收峰的宽化；强离子键中，电子位于高电负性的原子周围，形成尖锐的势垒，产生光电子的能量范围较小，因此形成了尖锐的吸收峰；而在共价键中，电子分布比较均匀，没有形成尖锐的势垒，产生光电子的能量范围较大，因此对应的吸收峰较宽。

2.3　XANES理论解释

由于XANES涉及很复杂的化学效应，因此关于它的理论研究发展缓慢。近年来，关于它的研究工作逐渐热了起来。因为XANES的研究可以用来判定原子有效电荷、分子局部几何结构等，特别是XANES的理论计算已经开展了起来，很多时候可以辅助EXAFS研究，而且很多EXAFS无法进行的工作它也能开展。XANES的研究工作还有进一步深入的可能，有人已经在开始利用XANES的多次散射原理来计算结构信息，而且将有越来越多的人投入到这项工作中。

要进行XANES的研究工作，必须对它的形成机制有比较深入的研究。目前有好几种理论存在，它们其实是从不同的角度去解释XANES，有很多交叉、互补的地方，不像EXAFS的产生机制存在相反的说法。下面具体阐述这些理论。

2.3.1　分子轨道理论

该理论认为内层电子吸收能量后跃迁到高能级未占据轨道形成了XANES。在K边吸收谱中，1s→4p这种跃迁是符合跃迁选择定则的，对于第一过渡周期元素是最强的，能形成吸收主峰。而在主吸收峰附近会出现一些弱吸收特征结构，也相应于一般禁阻的1s→3d，1s→4s等跃迁，这是由于配位体的对称性发生了变化，前者容易出现在过渡金属中，后者容易出现在金属、合金和半导体中。总之，该理论认为主吸收峰和其他强分裂峰主要是来自符合选择定则的电子跃迁作用，因此强度较大，峰较高；而弱吸收变化特征则来自本该是一般禁阻的电子跃迁作用，这些跃迁能够形成主要是由于对称性、电负性和氧化态的变化等因素造成的。

2.3.2　能带理论

该理论认为，能量为E的光子能把1 s电子（E_{1s}）激

发到空的导带（$E_{k,n}$）的话，则该光子的吸收满足：

$$\mu(E) \propto \sum_{k,n} |\langle \psi_{1S}|r|\psi_{kn}\rangle|^2 \times \delta[E-(E_{k,n}-E_{1s})] \tag{9.9-3}$$

式中，$E_{k,n}$必须高于Fermi能级，跃迁才能发生。而在$E > E_F$时，$\mu(E)$的结构全部包括在态密度$N_1(E)$中。因此，XANES的精细结构区域都是与态密度区域相对应的。这种理论一般适用于晶体材料。

2.3.3　多重散射理论

该理论认为在XANES区域的强振荡结构是由于光电子的多重散射造成的。具体来讲就是，在吸收边附近的能量区域，光电子的吸收能跟内层电子的束缚能比较接近。内层电子在被激发后产生光电子，有一部分勉强跑出吸收原子打到近邻原子上，但此时吸收的能量基本上用于抵消束缚能，故其能量不高，不足以再散射到更远的原子上去，要么直接背散射回原吸收原子，要么再散射到其他近邻原子直到最终散射回原吸收原子，就会对原来的出射光电子波函数起到调制作用。因为这些光电子最终都会回到原吸收原子，故调制作用很明显，从而在XANES区域形成比较强烈的振荡（如图9.9-3所示）。由于多数光电子是经过多次散射回到原吸收原子的，因此在数学上很难直接提取诸如原子间距、配位数等结构信息，但是XANES区域对于待测元素的价态、化学活性等信息是比较敏感的，所以其应用主要在这些方面。

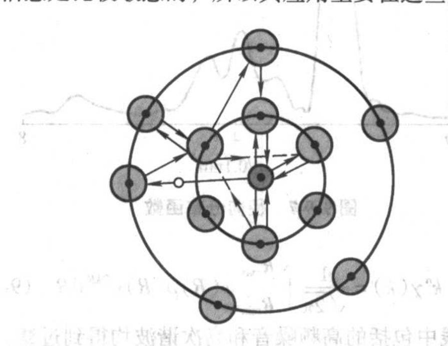


图9.9-3　XANES多重散射示意图

3　EXAFS区域

EXAFS区域是目前XAFS实验研究最多的，因为关于它的理论研究已经相当成熟，其应用也很广泛。特别是同步辐射光源的引入，使EXAFS研究工作成为测定原子簇原子结构的一种主要手段，在众多领域均做出了相当好的成绩。因此，了解EXAFS形成机制及具体应用是很有必要的。

3.1　EXAFS形成机制

与XANES的多重散射理论相对应，EXAFS的理论是在单电子的基础上加上单散射形成的。自从SRO理论得到证实以后，关于EXAFS的机制基本清楚，现在一般认为，EXAFS区域所形成的连续弱振荡是由光电子背散射波函数调制出射波函数造成的。具体来讲，就是当吸收能量高于一定阈值（束缚能）时，光电子能够摆脱吸收原子的束缚而跑出去，打到近邻原子上以一定角度被散射出去，有些光电子由于入射角度等于90°，正好被背散射回原吸收原子，背散射波函数跟出射波函数方向正好相反，这样会对后者起到调制作用，使得μ发生变化（如图9.9-4所示）。但发生背散射的光电子比例较小，所以EXAFS区域出现的是连续可变的弱振荡（接近正弦函数波形）。由于这些光电子刚好在吸收原子与近邻原子间跑了一个来回，因此其出射路程＝散射路程＝原子间距，这在数学上就为计算近邻原子间距提供了可能，目前EXAFS工作能测定原子结构信息就是建立在这种形成机制基础上的。

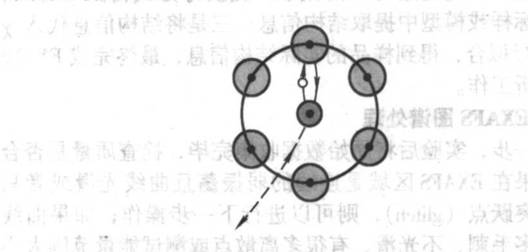


图9.9-4　EXAFS单重散射示意图

3.2　EXAFS理论

在20世纪70年代，Stern用单粒子Hamilton形式导出了EXAFS的普遍公式，随后Ashley等基于单电子近似用Green函数也导出了EXAFS的普遍公式。EXAFS是由背散射光电子波在吸收原子处对出射光电子波的干涉调制形成的，故定义EXAFS调制波函数为$\chi(k)$，其具体表达式如下：

$$\chi(k) = \frac{\mu(k)-\mu_0(k)}{\mu_0(k)} \tag{9.9-4}$$

式中，$\mu(k)$表示实验测得的吸收系数，即被调制后的总吸收系数，$\mu_0(k)$表示光电子刚出射时的吸收系数，即理想吸收系数。k为光电子波矢，它与光电子能量的关系是：

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_0)} \tag{9.9-5}$$

式中，m为电子质量，λ为光电子波长，E为入射X光子能量，E_0为吸收边能量，$\hbar$为普朗克适量除以2π。

由距中心吸收原子R_i处的配位原子形成的调制波函数$\chi_i(k)$可以表示为一个正弦函数：

$$\chi_i(k) = A_i(k)\sin\phi(k) \tag{9.9-6}$$

将中心原子周围所有配位原子的调制波函数叠加即得终态波函数：

$$x(k) = \sum_i \chi_i(k) = \sum_i A_i(k)\sin\phi_i(k) \tag{9.9-7}$$

式中，$\phi_i(k)$表示散射波回到吸收原子时与出射波的相位差。造成该相位差的原因有：一是光电子出射到散射回原吸收原子时所造成的相位差；二是光电子穿过吸收原子势垒和背散射时造成的相移，分别是$\phi_0(k)$和$\phi_S(k)$，在此过程中，光电子需二次突破势垒，故相位差应该是：

$$\phi_i(k) = \phi_S(k) + 2\phi_0(k) \tag{9.9-8}$$

因此，总相位差表示如下：

$$\phi_i(k) = \phi_S(k) + 2\phi_0(k) + 2kR_i \tag{9.9-9}$$

$A_i(k)$表示EXAFS的振幅。影响它的因素比较多：它正比于配位数N；近似反比于原子间距R_i（即近邻原子离得越远，振幅越小）；温度影响，一般来说，温度较低时，振幅较大；光电子有可能被多次激发，会使振幅降低。综合众多因素，$A_i(k)$可表示为：

$$A_i(k) = (N_i/kR_i^2)S_i(k)F_i(k)e^{-2\sigma_i^2k^2}e^{-2R_i/\lambda(k)} \tag{9.9-10}$$

代式（9.9-9）和式（9.9-10）人（9.9-7）可得：

$$\chi(k) = \sum_i (N_i/kR_i^2)S_i(k)F_i(k)e^{-2\sigma_i^2k^2}e^{-2R_i/\lambda(k)} \sin[2kR_i + 2\phi_0(k) + \phi_S(k)] \tag{9.9-11}$$

式中，$S_i(k)$是振幅衰减因子，与光电子的多次散射有关；σ_i^2是无序度因子，即Debye-Waller因子，包括静无序和热无序因素。式（9.9-11）就是目前被普遍接受的EXAFS理论表达式。

3.3　EXAFS的数据分析

在实验中得到了EXAFS图谱后，其数据分析大概分为

三个过程：一是通过对图谱截取，变换等方式得到 $\chi(k)$；二是从标样或模型中提取结构信息；三是将结构信息代入 $\chi(k)$ 进行拟合，得到样品的实际结构信息，最终完成 EXAFS 数据分析工作。

3.3.1　EXAFS 图谱处理

第一步，实验后将原始数据收集完毕，检查质量是否合格。如果在 EXAFS 区域是连续的弱振荡且曲线光滑或者只有一些突跃点（glitch），则可以进行下一步操作；如果曲线出现很多毛刺、不光滑、有很多离散点或测试能量范围太小等，则数据不适合进行后续处理。下面都以 K 边吸收谱为准。

第二步，选用合适的 EXAFS 分析软件进行预处理，目前用于 EXAFS 数据处理的软件有 CDXAS、EDA、LASE 等几十种，其处理步骤大同小异。现选用 Winxas 软件为例，导入实验数据得到 μ-E 关系图谱，先将曲线上的 glitch 消除掉，但注意保留原曲线的基本外形（避免影响精细结构）。然后将谱线分段采用一个多项式拟合，去除边前和边后的背底影响，得到归一化曲线（如图 9.9-5 所示）。

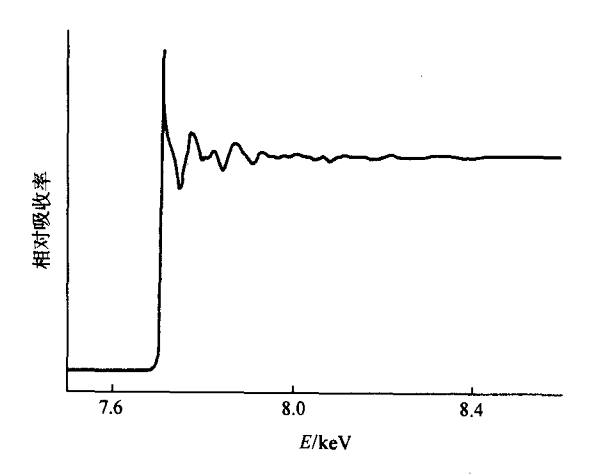


图 9.9-5　μ-E 谱归一化后示意图

第三步，再确定吸收边 E_0。Lee 等提出相位移动随化学环境可由调节 E_0 进行补偿，这就将计算相位移动转化为确定寻找 E_0 偏差。目前，不能通过实验直接测得 E_0，但是同一个实验条件下测得的图谱可以选用一个固定的 E_0，一般可以选用该元素理论 k 边的 E_0 值，在后面的处理时一起扣除 E_0 偏差的影响。

第四步，在谱上截取一定范围，采用式（9.9-4）、式（9.9-5）将图谱转变到 k 波矢空间，得到 $\chi-k$ 曲线（如图 9.9-6 所示）。在此步骤中要注意，由于 k 越大，则离中心原子间距越远，振幅下降越快（这会影响配位数的确定），所以需要进行加权（比如 k^2，k^3），主要对高 k 区进行强化，消除间距对振幅的影响。

第五步，将 $\chi-k$ 曲线进行傅里叶变换，转变到 R 实空间，得到径向分布函数（radial distribution function RDF，如图 9.9-7 所示），此时曲线仍存在相位移动问题。变换公式如下：

$$\rho(R)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{k_{\min}}^{k_{\max}}w(k)k^n\chi(k)\mathrm{e}^{-i2kR}\mathrm{d}k \qquad (9.9\text{-}12)$$

式中，k^n 为权重，$w(k)$ 为窗口函数，用来避免在 k 范围的两端出现突变，一般的矩形函数都可用，比如 Hanning 函数，Gaussian 函数，Bessel 函数等。如果需要进行拟合，则在该步骤基础上，选取 n 个峰位（代表 n 个配位层）再作傅里叶反变换转变回 k 空间，公式如下：

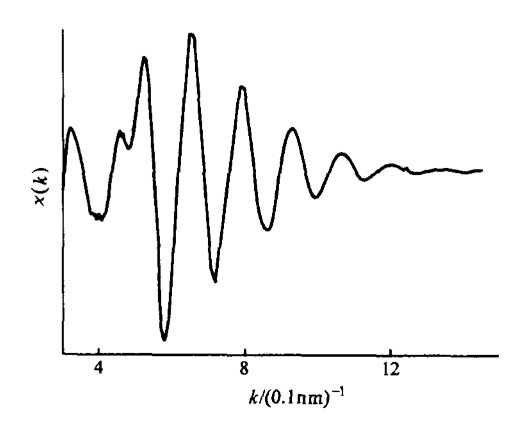


图 9.9-6　$\chi-k$ 曲线

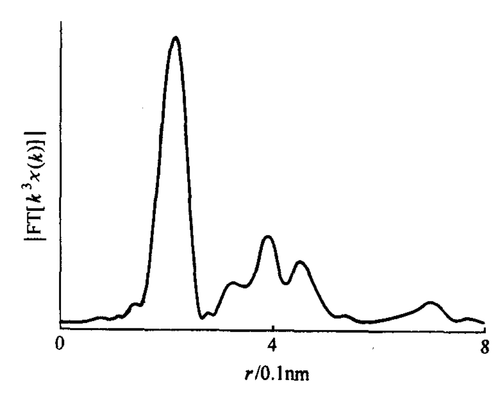


图 9.9-7　径向分布函数

$$k^n\chi(k)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{R_{\min}}^{R_{\max}}w(R)\rho(R)e^{i2kR}\mathrm{d}R \qquad (9.9\text{-}13)$$

此时，谱线中包括的高频噪音和高次谐波均得到过滤。

3.3.2　EXAFS 模型处理

EXAFS 图谱处理后需要进行拟合才能得到结构信息，而拟合前需要预输入标准结构信息。完成这个工作现在一般采用两种方法：

一是寻找跟测试样品结构一样或比较接近的标样，与样品同时进行 XAFS 测试。然后对标样图谱也做上述处理到傅立叶变换后，再截取某个峰位的振幅和相位差信息，在下一步的拟合过程中代入这些信息去拟合样品对应的峰位即可。

二是在没有标准样品的情况下，如果对待测样品结构有一定了解，可以选用跟它结构接近的晶体作为模型，用 ATOMS、FEFF 等程序提取模型样品的结构信息，在拟合实验数据时代入这些信息亦可获得成功；如果是对样品结构未知或样品属于非晶态物质，则可以采用以往类似实验的模型，或在考虑元素原子、离子半径及可能形成的化合物等方面的知识构造一些模型，均代入拟合以确定其可能结构。

3.3.3　EXAFS 数据拟合

在将实验数据进行处理完毕并得到模型结构信息后，即可进行拟合。拟合可以在 r 实空间或 k 波矢倒空间进行，一般分为全谱拟合和局部拟合两种方式，前者是对整个吸收谱进行拟合，要求测试样品跟标样或模型结构非常接近，这样才能得到比较真实的结构信息；后者一般选取主峰或者前面几个峰位，代入模型对应的信息结构进行拟合，因此峰位选取是否恰当非常重要。

用程序进行拟合是一个物理和数学思想结合的过程，在



拟合前代入模型结构信息，并且可以设定一些附加、约束条件，这就是物理思想的体现；拟合开始后，程序会根据给定条件进行迭代运算，寻找收敛域以得到最佳拟合效果，这个过程就是一个数学计算的过程。所以物理思想一定要明确，设定条件必须符合物理思想，且限定条件、自由度的如何选取也很有讲究。

以Winxas为例，代入了模型结构信息后，可以在拟合面板里进行设定和限定工作，有以下一些参数（变量），具有一定自由度。

1）配位数 N　该参数倾向先固定，特别是对样品结构有一定了解的情况下。在其他参数经过几次迭代运算后可以考虑适时放开配位数或放宽其限制。有时也可将中心原子周围几种原子的总配位数之和固定，或者各种原子的数目给予一定变化范围，均视情况而定。

2）原子间距 R　该参数一般先固定，特别是在合金或者电负性差较小的体系中。一般其原子半径与对应单质的原子半径差别不大，此时在拟合过程中先固定原子间距，减少自由度，在其他参数经过迭代运算接近收敛时再放开，作为一个变量进行运算。也可将其限定在一个范围里（比如金属Cu原子直径0.256 nm，则可认为样品中Cu—Cu键长接近这个数值，可固定它或限定在0.24～0.27 nm范围内）。

3）无序度因子 σ^2（Debye-Waller因子）。该参数表示原子偏离理想位置的程度，包括静无序和热无序，即：

$$\sigma^2 = \sigma^2_{stat} + \sigma^2_{vib} \tag{9.9-14}$$

σ^2_{stat} 为静无序因子，表示在不考虑温度的情况下，原子会在其理想位置上出现一定的偏离；σ^2_{vib} 为热无序因子，这是由于热振动造成原子与理想位置的偏离。在拟合过程中，因为 σ^2 不存在固定的数值，因此可作为优先放开的参数进行迭代运算。一般来说，结构相似的样品在温度一定的情况下 σ^2 值比较接近，实验温度较低的样品其值较低，这也是衡量拟合效果好坏的一把尺子。

4）E_0 偏差值　它与相位移动很有关系。E_0 是指光电子的吸收能刚好等于其电离能时入射X射线的能量，但是由于XAFS中背散射波函数的影响，会使 E_0 产生一个偏差，由于样品中该元素的 E_0 通过实验无法确定，因此在处理实验数据过程中，只有先对所有样品赋予一个固定的 E_0（尽量选取比较接近的值，很多时候就采用该元素单质的理想 E_0 值），通过拟合可以同时去除该偏差的影响。该参数在拟合中一般先放开，不过变化幅度不宜过大，偏差值在±50 eV以内比较合适。

5）振幅衰减因子 S_0^2　这是由于光电子在吸收原子内有可能引起多次激发，从而导致振幅减小。一般来说，对于低 k 区，振幅衰减很小，$S_0^2 \approx 1$，而对于高 k 区，则振幅衰减比较明显，S_0^2 在0.6～0.8间变化。对于全谱拟合，由于包括了高 k 区，所以小于1；而选用前几个峰位做拟合时，由于选用的一般是低 k 区，所以 S_0^2 接近1，这种拟合比较多，因此在拟合过程中一般先将 S_0^2 固定为1，减少一个变量，在其他参数比较收敛时再放开 S_0^2。

总之，在拟合设定和拟合过程中，需要考虑以上几种变量的收放顺序和限制程度。特别是选取好几个配位层或者每个配位层有好几种原子构成时，自由度大大增加，情况更加复杂，为了得到比较真实的拟合收敛域，拟合时变量的控制尤为重要。而且这些变量之间有很复杂的关联性，一般来说，原子间距 R 跟 E_0 偏差值的相关性比较大，一方的变化会造成另一方的显著变化；同样，配位数 N 对无序度因子 σ^2 的变化比较敏感。而对于有些样品，这些参数之间的相关性都很明显。目前，对这些变量相关性的研究还不彻底，仍需开展大量的工作才能完全搞清楚这些参数相关性的形成机理。

吸收谱拟合到一定收敛程度时可以认为拟合完毕，中止拟合可以得到拟合的理论曲线和拟合结果，接下来需要鉴别拟合结果的好坏。首先，拟合程度要好，就是拟合曲线跟实验曲线比较接近，特别是峰值附近基本要求重合；其次，拟合出来的原子间距 R 和配位数 N 要符合物理思想，比如，一个小于0.2 nm的金属键是不大可能存在的，或者出现配位数高达几十的虚假信息，这些都是拟合收敛域偏离了物理约束的体现；再者，对于 σ^2 和 E_0 偏差值也需在一定的范围内才比较正确，否则也是拟合不好的表现。

4　XAFS的测量方法和实验设备

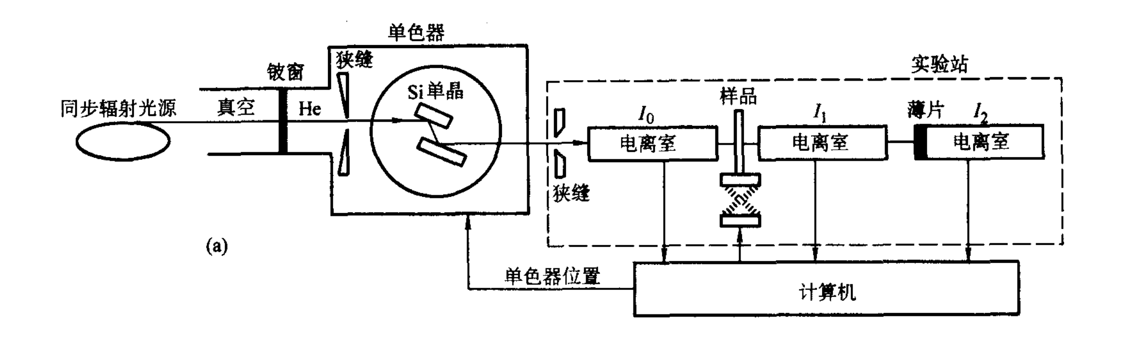
XAFS实验很多是在同步辐射装置上做的，因为同步辐射可以提供具有很宽能量范围的光束线。XAFS是通过获取连续可变的单色光来测试样品的。目前，XAFS实验中采用的测量方法主要有三种：透射法、荧光法、俄歇和二次电子法，其中前两种方法被广泛应用。

4.1　XAFS透射法

透射法目前是应用最广泛的一种XAFS测量方法。它一般适用于样品中待测元素含量较高（一般大于5%）且其他元素的背底干扰较小的情况。其优点：一是信噪比大（噪声来自于计数系统的统计涨落），即噪声的数量级相对信号的较小，对信号谱干扰微弱；二是测量简单，耗用时间较短，一个透射谱的测试时间在15～20 min之间。但其缺点也很明显：它对样品要求较高，只能是粉末（均匀涂抹在3M胶带上，通过改变胶带的折数来调制其厚度；或与添加剂混合压片制得样品）或形状规则的均匀薄带，由式（9.9-1）可知，吸收系数 μ 跟样品厚度很有关系，为了得到较大的信噪比，用透射法要先测试样品厚度（以测Cu为例，要求样品厚度控制在10 μm左右为宜）。透射法的实验流程如图9.9-8a所示。首先，从同步辐射储存环沿切线引出具有很宽能量范围的白光。然后经过一个真空腔，用Be窗先过滤使白光方向达到准直化，再经过狭缝滤光。

出来的白光必须经过单色化才能得到具有某一能量的单色光，一般用半导体作单色器，例如选用（111）面Si单晶，白光以一定角度入射单色器，只有某一能量的单色光能出射，然后打到另一平行的Si（111）上滤去高次谐波等杂光，最后得到纯净、准直的单色光，单色器下面安装一步进马达，载着单色器均匀地转动角度，使得出来的单色光能量也是随时间均匀变化的。这样可以通过设定单色器的起始角度和转动速度来分别获得起测能量和步进。

接下来，单色光再经过狭缝聚光一次后进入前电离室。电离室主要是用来测量入射光强度 I_0 的，里面一般充氮气、氩气或混合气体，视待测元素选用的能量范围而定，一般来说，气体选用的原则是，能吸收入射光强度的10%～20%为宜。I_0 通过计数系统测定后再反馈到控制台。在透射法中，样品固定在样品台上再横放在光路架上，这样入射光成90°打在样品上并透射过去，样品台后面再放一个后电离室，同样用计数系统测定出射光强 I_1 并反馈到控制台。这样就可以得到一套完整的XAFS测量数据。



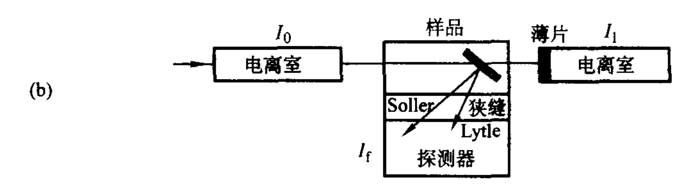


图 9.9-8 XAFS 实验流程图

4.2 XAFS 荧光法

有些样品中待测元素含量较低的时候，透射法就不适合了，这时就可以考虑采用荧光法，它对含量在5%以下，几百ppm以上的元素比较适合。它的原理是，物质吸收X射线光子产生荧光光子的数目与吸收系数成正比关系。荧光法中，在探测入射光强度之前的步骤跟透射法都一样，只是入射光一般与实验样品成45°斜入射，激发的荧光光子再与入射光成90°反射出去，用荧光探测器计数测得出射强度 I_1，如图9.9-8b所示。荧光法的优点在于它的 I_1 是由反射的荧光光子测得的，所以与样品厚度无关，因此样品的物理状态无关紧要，连液体和气体样品都能测量；特别适用于低含量的重元素，因为荧光产额是跟 Z^4（原子序数）成正比的。它能覆盖透射法办不到的很多死角。不过相对透射法，这种方法也存在一些不足：信噪比差了些，因为荧光产额本身不是很高，而且非荧光辐射构成本底，这样需要添加滤波片滤去部分本底；而为了得到较好的信号，需要增加每个能量采集点的计数时间，这样测量时间较长，一般25～30 min一个谱。

4.3 俄歇电子法

它与荧光一样也是在激发原子弛豫过程中产生的。由于其穿透能量很弱，故激发的俄歇电子一般来自样品表面，即它只能反映样品表面的结构信息。它的好处是俄歇电子产额较高，探测信息较好，因为只是来自表面，故对样品的厚度要求不高。但这种方法对实验装置要求较高，需要特殊探测器和高真空环境，且要求样品导电，如果样品为绝缘体，则需在其表面涂抹导体材料并加上一个小偏压。

综上，XAFS实验的方法较多，但各有长短，做XAFS实验之前，需要对样品进行评估，考虑待测元素浓度，样品形状、厚度以及其他元素的干扰等各种因素，然后选择切实可行的测量方法进行实验。

5 XAFS 技术在非晶合金材料中的应用

前面提到，由于XAFS技术测试的是短程结构的原子簇，因此其应用范围很广，涉及科研领域覆盖材料、生物、地矿、物理、化学等；可研究材料包括晶体、非晶和液态材料、生物大分子与大部分气体等。前人已经详细地总结了该技术的实际应用，本文将介绍一个例子，着重于EXAFS对 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 金属玻璃材料原子结构的研究。

对于很有应用前景的金属玻璃材料，人们已经开展了很多研究，但是其微观结构却是困扰人们已久的一个难题，至今对其原子结构的研究工作还不够多。最近有一些研究工作表明在很多金属玻璃材料中存在大量的二十面体微结构。Saida等发现在 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 三元合金在退火过程中会出现二十面体准晶相（I相），而在对应的 $Zr_{70}Cu_{30}$ 二元合金的退火过程中不会出现I相；接着，Saksl等又发现 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 三元和 $Zr_{70}Cu_{30}$ 二元合金在退火完全晶化之前的结构完全一样，都是二十面体微结构为主。这就提出了问题：既然在退火晶化前微结构一样，为什么三元的合金在退火过程中出现I相，而二元合金却未出现该现象；三元合金中掺入的Pd原子对于准晶的形成起了怎样的作用，且二者在退火彻底晶化前的微观结构到底如何。

在此基础上，又采用了EXAFS研究工作来解答这个问题。首先，选用了制备态、退火3 min、5 min和30 min的 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 三元和 $Zr_{70}Cu_{30}$ 二元合金样品，XRD结果与Saida等的一致。然后做了各样品的Zr、Cu和Pd元素k边的XAFS实验并进行了EXAFS拟合，对于退火30 min的样品，其Zr、Cu和Pd边的实验谱用 $CuZr_2$ 模型（如图9.9-9c）进行拟合；其他的样品的各边均采用二十面体模型（如图9.9-9a）进行拟合，其中Pd边实验谱由于二十面体模型拟合时其配位数会迅速下降至6左右，因此又采用八面体模型（如图9.9-9b）进行拟合。

Zr、Cu和Pd边实验谱跟拟合的理论谱之间的比较如图9.9-10，图9.9-11，图9.9-12所示，理论谱和实验谱曲线基本重合，可见各模型很适合其拟合的吸收边谱，故拟合效果很好。



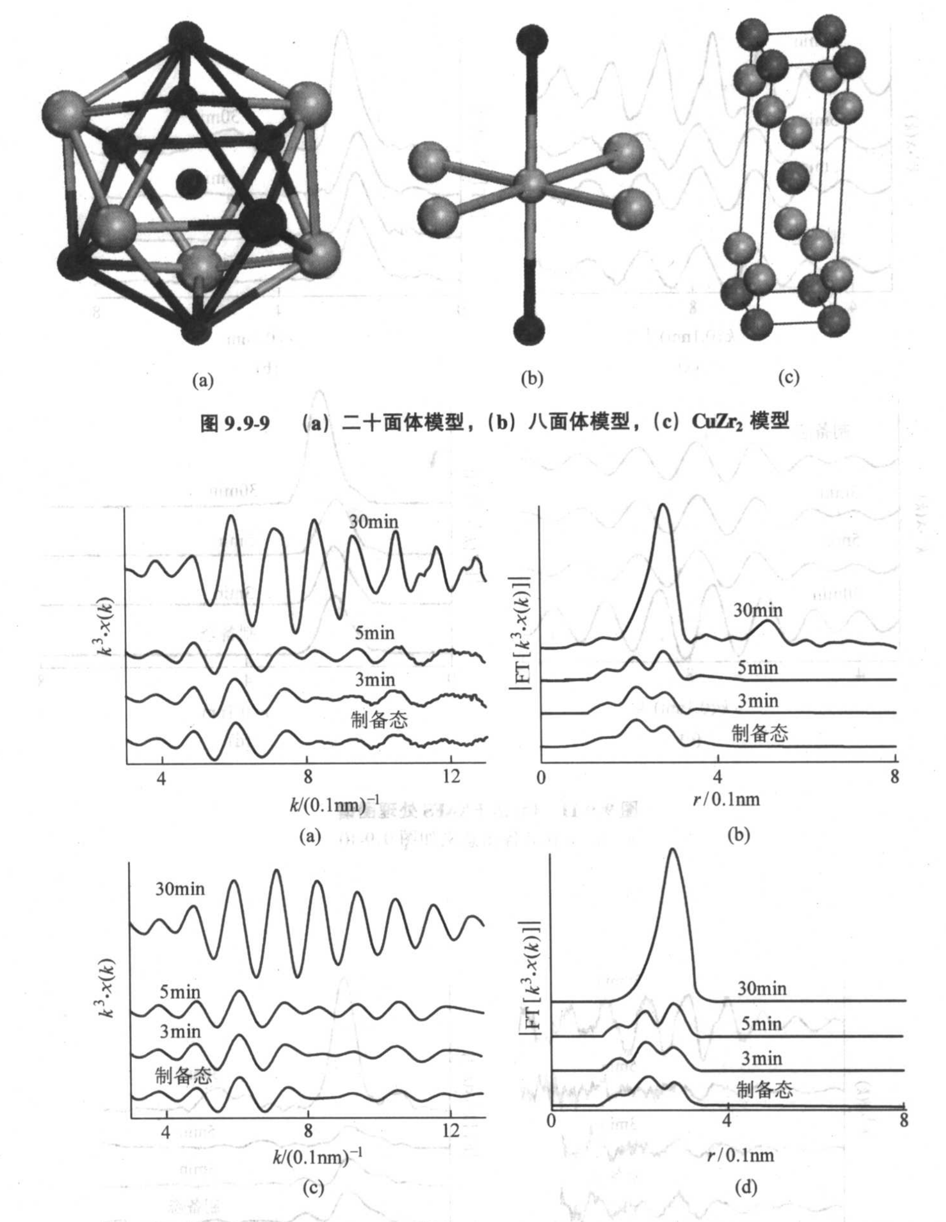


图 9.9-9 (a) 二十面体模型，(b) 八面体模型，(c) $CuZr_2$ 模型

图 9.9-10 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 制备态、退火 3 min、5 min 和 30 min 样品的 Zr 边 EXAFS 处理图谱

(a) 为吸收谱的 k 变换波矢图；(b) 为图 (a) 经傅里叶变换得到的径向分布函数图；
(c) 为图 (a) 的傅里叶反变换实验谱与拟合后的理论谱（取第一壳层进行拟合）；
(d) 为图 c 再经傅里叶变换得到的径向分布函数图。

在对称或稍畸变的二十面体中，中心原子与球壳上各原子的间距一般相差不大，而在球壳上的原子，其间距可以有较大的不同。从表 9.9-1 可知，在制备态、退火 3 分钟和 5 分钟样品中，Zr—Cu 键跟 Zr—Zr 键长差异较大，这表明 Zr 原子不大可能处于二十面体的中心位置，很可能位于二十面体的球壳位置上。比较全部由 Zr 原子构成的理想二十面体，我们发现二十面体球壳上的 Zr—Zr 键较长，Zr—Cu 键较短，即球壳上 Cu 原子周围的原子向其靠拢。这表明该二十面体是畸变的。

从表 9.9-2 得知，Cu—Zr 键跟 Cu—Cu 键长几乎相等，说明 Cu 原子可以处于二十面体的中心位置，Cu 原子为中心的二十面体球壳上大约有 9 个 Zr 原子，3 个 Cu 原子；其球壳上的 Cu 原子也满足表 2 的数据，说明 Cu 原子既处于二十面体中心位置，同时又位于二十面体球壳位置上。对于一个二十面体而言，其球壳的三个 Cu 原子可分别作为近邻二十面体的中心原子，其中心位置的 Cu 原子可分别作为 3 个邻近二十面体的球壳原子，即一个二十面体可以与三个二十面体互嵌。这种二十面体互嵌的堆积方式可伴生共面连接（两个 Zr 原子和一个 Cu 原子组成的三角面）和共顶点连接（顶点为 Zr 原子），见图 9.9-13 所示。这种互嵌式的二十面体结构可能反映了 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 和 $Zr_{70}Cu_{30}$ 两种金属玻璃的短程有序结构。

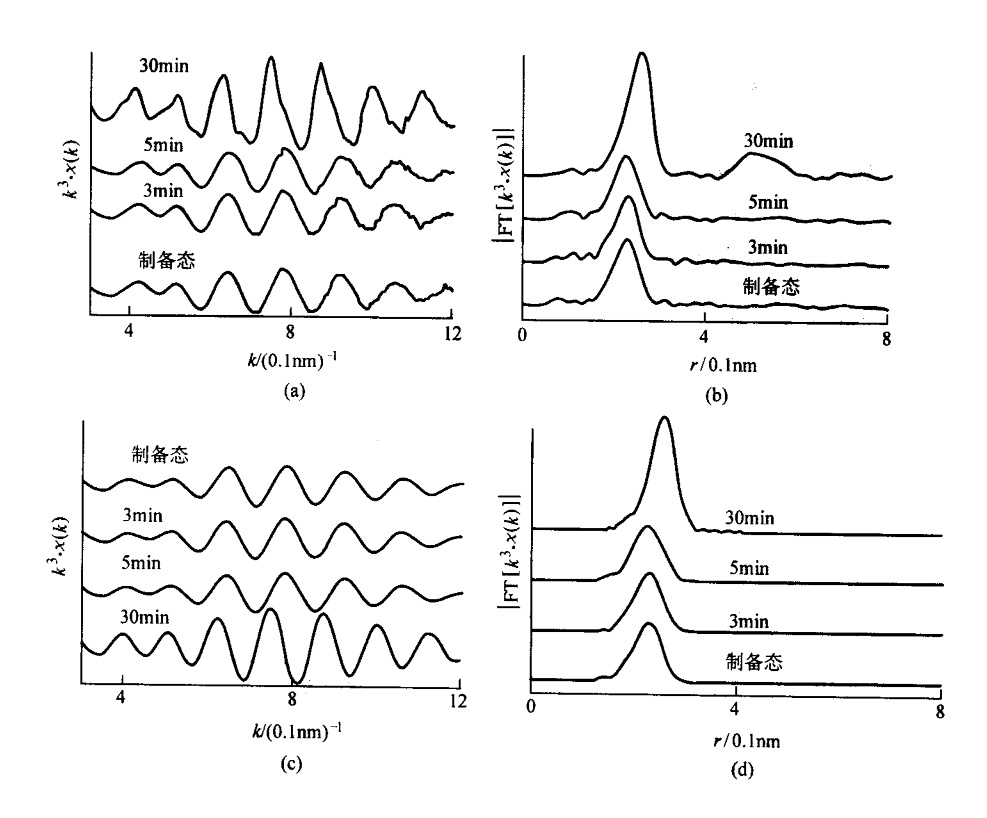


图 9.9-11 Cu 边 EXAFS 处理图谱

a、b、c 和 d 各图意义如图 9.9-10

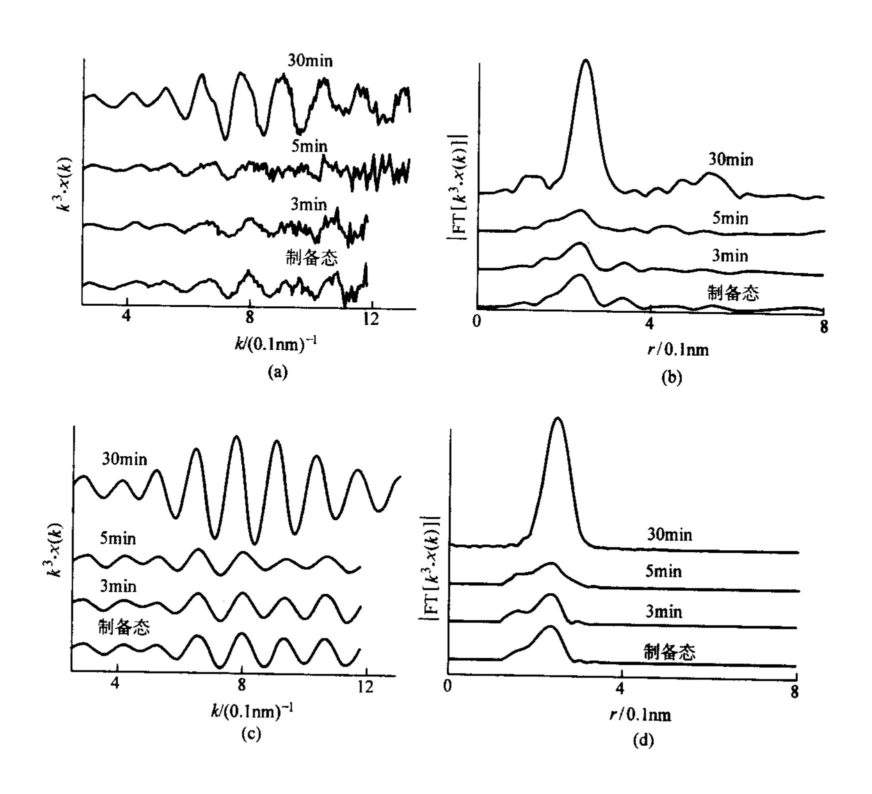


图 9.9-12 Pd 边 EXAFS 处理图谱

a、b、c 和 d 各图意义如图 9.9-10



表 9.9-1　$Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 制备态、退火 3 min、5 min 和 30 min 样品中的 Zr 边近邻原子结构数据

Zr 边							
退火时间	层数	$R\pm0.02$		$N\pm0.1$		$\sigma^2\pm0.001$	
		Zr-Zr	Zr-Cu	Zr-Zr	Zr-Cu	Zr-Zr	Zr-Cu
制备态	1	3.11	2.66	9.5	2.3	0.023	0.013
3 min	1	3.12	2.67	10.0	2.4	0.023	0.013
5 min	1	3.11	2.65	9.9	2.1	0.020	0.012
30 min	1	3.11	2.82	4.0	4.0	0.003	0.011
	2	3.22	—	4.0	—	0.004	—

注：R 为近邻原子到中心间距，0.1 nm；N 为配位数；σ^2 为无序度因子 0.1 nm^2；S_0 为振幅衰减因子，Zr 边固定为 0.7。

表 9.9-2　$Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 制备态、退火 3 min、5 min 和 30 min 样品中的 Cu 边近邻原子结构数据

Cu 边							
退火时间	层数	$R\pm0.02$		$N\pm0.1$		$\sigma_2\pm0.001$	
		Cu-Zr	Cu-Cu	Cu-Zr	Cu-Cu	Cu-Zr	Cu-Cu
制备态	1	2.66	2.66	8.6	3.4	0.009	0.006
3 min	1	2.67	2.68	8.6	3.4	0.008	0.005
5 min	1	2.66	2.67	8.9	3.1	0.008	0.004
30 min	1	2.82	3.11	8.0	3.7	0.011	0.029

注：R 为近邻原子到中心间距，0.1 nm；N 为配位数；σ^2 为无序度因子，0.1 nm^2；S_0 为振幅衰减因子，Cu 边放开。

表 9.9-3　$Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 制备态、退火 3 min、5 min 和 30 min 样品中的 Pd 边近邻原子结构数据

Pd 边							
退火时间	层数	$R\pm0.02$		$N\pm0.1$		$\sigma^2\pm0.001$	
		Pd-Zr	Pd-Cu	Pd-Zr	Pd-Cu	Pd-Zr	Pd-Cu
制备态	1	2.77	2.38	4.1	1.1	0.014	0.015
3 min	1	2.76	2.40	4.7	1.3	0.017	0.015
5 min	1	2.77	2.36	4.6	1.1	0.014	0.017
30 min	1	2.82	3.04	8.0	4.0	0.005	0.004

注：R 为近邻原子到中心间距，0.1 nm；N 为配位数；σ^2 为无序度因子，0.1 nm^2；S_0 为振幅衰减因子，Pd 边固定为 0.5。

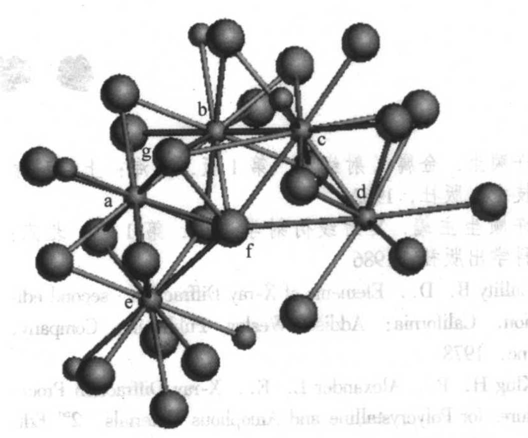


图 9.9-13　$Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 合金中互嵌式的二十面体短程有序的原子结构示意图

（a、b、c、d 和 e 点为各二十面体中心原子）小球为 Cu 原子，大球是 Zr 原子。bfg 三原子组成一个连接分别以 a 和 c 为中心原子的二十面体的共接面，f 原子是一个连接分别以 a 和 d 为中心原子的二十面体的共顶点

从表 9.9-3 可知，在 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 制备态、退火 3 min 和 5 min样品中，Pd 原子的平均近邻原子数接近 6，这说明 Pd 原子既不替代二十面体球壳上的 Zr 原子，也不占据 Cu 原子的位置，而是处于一个八面体的中心位置。到目前为止，二十面体准晶的生长模式尚未定论，但有人推测在二十面体长大过程中会出现大量的八面体空隙（见图 9.9-14 的模型示意图）和十二面体空隙，Pd 原子有可能进入这种八面体空隙，增强邻近二十面体间的相互作用，这有利于二十面体的长大，从而导致 $Zr_{70}Cu_{29}Pd_1$ 合金在退火过程中出现长程有序的 I 相。

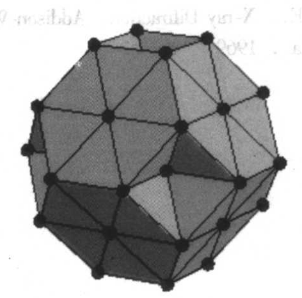


图 9.9-14　八面体空隙模型示意图

编写：蒋建中（浙江大学）



参 考 文 献

1 许顺生．金属 X 射线学．第 1 版．上海：上海科学技术出版社，1962

2 许顺生主编．X 射线衍射学进展．第 1 版．北京：科学出版社，1986

3 Cullity B．D．．Elements of X-ray Diffraction．second edition．California：Addison-Wesley Publishing Company，Inc．1978

4 Klug H．P．，Alexander L．E．．X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amophous Materials．2nd Edition．John-Wiley & Sons，1974

5 周 玉主编．材料分析方法．第 2 版．北京：机械工业出版社，2004

6 杨于兴，漆璿．X 射线衍射分析．上海：上海交通大学出版社，1994

7 漆璿，戎诛华．X 射线衍射与电子显微分析．上海：上海交通大学出版社，1992

8 何崇智等．X 射线衍射实验技术．上海：上海科学技术出版社，1988

9 王英华主编．X 光衍射技术基础．北京：原子能出版社，1987

10 黄胜涛主编．固体 X 射线学．北京：高等教育出版社，1985

11 张定铨，何家文．材料中残余应力的 X 射线衍射分析和作用．西安：西安交通大学出版社，1999

12 毛卫民，张新明．晶体材料织构定量分析．北京：冶金工业出版社，1995

13 Warren B．E．．X-ray Diffraction．Addison-Wesley，Reading，Ma．，1969

14 Frank H．Chung．Quantitative Interpretation of X-ray Diffraction Patterns of Mixtures Ⅲ．J．Appl．Cryst．，1975，8：17～19

15 L．S．Zevin．A Method of Quantitative Phase Analysis without Standards．J．Appl．Cryst．，1977．10：147～150

16 S．Popović．Unit-Cell Dimension Measurements from Pairs of X-ray Diffraction Lines．J．Appl．Cryst．，1973，6：122～128

17 Powder Diffraction File，Alphabetical Index Inorganic Materials 1979．Pennsyvania：International Centre for Diffraction Data．

18 梁志德，徐家桢，王福．织构材料的三维取向分析术．沈阳：东北工学院出版社，1986

19 Rietveld H．M．．In The Rietveld Method．Ed．By Young，D．A．，Oxford：IUCr．Oxford University Press，1993：39

20 Young R．A．．In The Rietveld Method．Ed．By Young D．A．．Oxford：IUCr．Oxford University Press，1993：9

21 D．J．Nagel and W．L．Baun．in X-ray Spectroscopy．edited by L．V．Azaroff．Mcgraw-Hill，New York，P445，1974

22 R．A．Van Nordstrand．in Non-crystalline Solids．edited by V．D．Frechette．Wiley，New York，1958

23 马礼敦，杨福家．同步辐射应用概论．上海：复旦大学出版社，2001

24 王其武，刘文汉．X 射线吸收精细结构及其应用．北京：科学出版社，1994



中 国 材 料 工 程 大 典
CHINA MATERIALS ENGINEERING CANON
第 26 卷 材料表征与检测技术

第 10 篇

电子显微分析

主 编 陈世朴 孙 坚
编 写 孙 坚 蔡宏伟 吴晓京
李香庭 陈家光
审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会


蓝天CAD论坛
CNCAD.NET

第 1 章　透射电子显微镜基本结构和样品制备

1　透射电子显微镜基本结构

透射电子显微镜的剖面图如图 10.1-1 所示，并标明了透射电镜各部分的名称。电子枪在透射电子显微镜的最上方，提供所需的电子束。透射电子显微镜的镜筒处于高真空状态。电子枪发射的电子束在加速管中内加速，并通过照明系统的透镜，入射到样品上。透过样品的电子波经过成像系统的透镜放大，最终在观察面上成像并进行图像记录。因此，可以将透射电子显微镜分成以下几个主要部分：电子枪、照明系统和偏转系统、放大和成像透镜系统、图像记录系统，以及样品台。

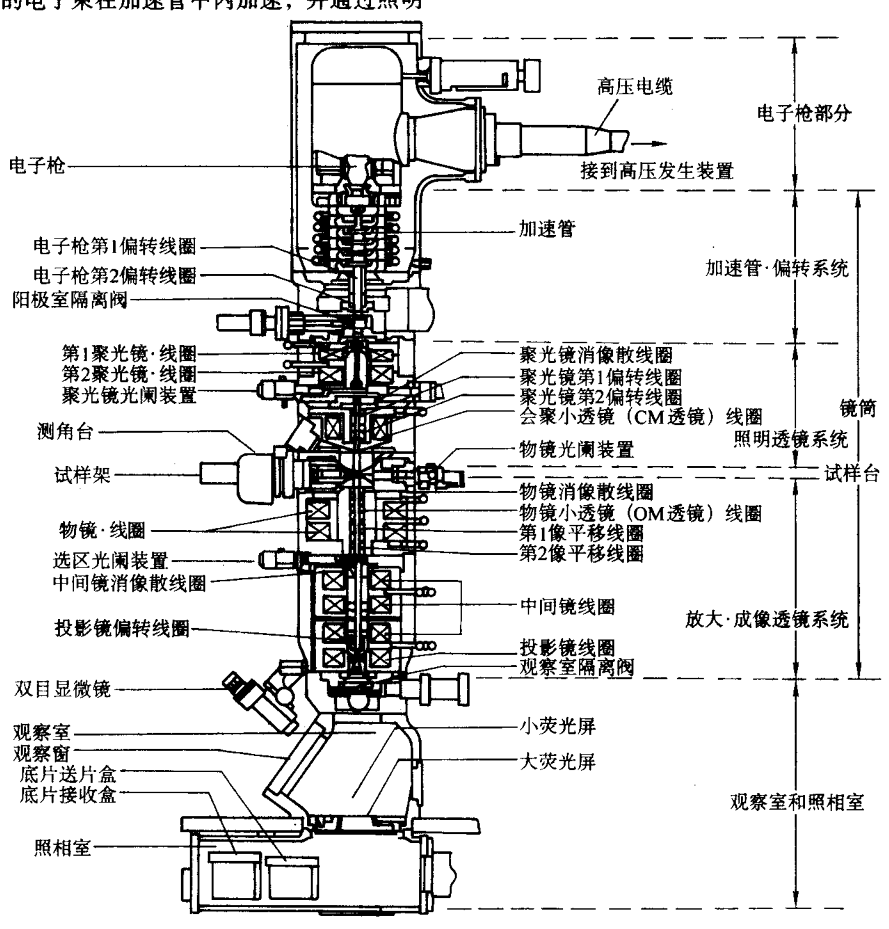


图 10.1-1　透射电子显微镜的剖面图

1.1　电子枪

电子枪提供透射电子显微镜所需的电子束。根据电子的波粒二象性，电子束的波长 λ 与加速电压 U 之间存在以下关系：

$$\lambda = h/(2em_0U)^{1/2}$$

式中，h 为普朗克常数；e 为电子电荷；m_0 为电子的静止质量。在电子显微镜中，加速电压比较高，一般在几十千伏以上，必须引入相对论校正，这时入射电子束的波长

$$\lambda = h/\{2em_0U(1+eU/2m_0c^2)\}^{1/2}$$

式中，c 为光速。表 10.1-1 为不同加速电压下的电子波长。

不同种类的电子枪，电子束的亮度、能量发散度、电子束斑的直径以及所要求的真空度等均存在着差异，其中能量发散度决定了入射电子束的时间相干性，束斑直径决定了电子束的空间相干性。一般电子枪可以分为热电子发射型和场发射型两种不同类型。普通透射电子显微镜使用的是热电子发射型电子枪，而要求较高的分析型和高分辨透射电子显微镜使用的是亮度高、相干性好的场发射型电子枪。

表 10.1-1　不同加速电压下的电子波长

加速电压/kV	电子波长/0.1 nm
5	0.173
10	0.122
20	0.085 9
30	0.069 8
100	0.037 0
120	0.033 5
200	0.025 1
300	0.019 7
400	0.016 4
1 000	0.008 7

热电子发射型通常采用发夹形 W 丝和 LaB_6 针尖作为发射电子的阴极，从处于负高压的阴极发射出的电子被作为阳极的电子加速管加速，并通过自偏压回路来保持电子束流的稳定性。场发射型电子枪的工作原理是在金属针尖的表面加上一个强电场，使表面的势垒变浅。通过隧道效应，金属内部的电子从表面发射出来。场发射型电子枪可以有热场发射和冷场发射电子枪。冷场发射型电子枪具有非常低的能量发散度。但是由于发射极温度较低，在发射极表面吸附分子层的形成会使发射电流降低，需要进行所谓的闪光处理，造成使用冷场发射型电子枪的方便性降低。热场发射型电子枪也具有很低的能量发散度，而且无需进行闪光处理就可以得到稳定的电流，使用更为广泛。在 100 kV 下各种电子枪的物理特性如表 10.1-2 所列。

表 10.1-2 在 100 kV 下各种电子枪的物理特性

特性	W	LaB_6	热场发射	冷场发射
灯丝温度/K	2 700	2 000	1 200	300
亮度/A·(cm²·sr)⁻¹	2.5×10^5	1.0×10^7	1.0×10^8	2.0×10^8
能量发散度/eV	2.3	1.5	0.6～0.8	0.3～0.5
灯丝寿命/h	100	500	500	1 000
需要真空度/Pa	10^{-3}	10^{-5}	10^{-7}	10^{-8}
束斑尺寸，半峰全宽/nm	25	10	5	2
样品上的束流/nA	0.05	0.05	1.00	1.00

从表 10.1-2 可以看出，热电子发射型 W 灯丝、LaB_6 灯丝、热场发射到冷场发射型，电子枪的亮度升高，而电子束的能量发散度和束斑直径则下降。就电子束物理特性而言，冷场发射型电子枪发射的电子束最佳。但是由于场发射电子枪，特别是冷场发射型电子枪使用的真空度要求苛刻，维护成本也高而受到一定的限制。目前常用的类型是热电子发射型 LaB_6 灯丝和热场发射电子枪。

由于透射电子显微镜电子源的特性直接影响到电子显微图像的分辨率和电子能量损失谱的能量分辨率，人们已经研制了安装在聚光镜下的电子单色器（electron monochromator）。常见的电子单色器有 Wien 能量过滤器和 Omega 能量过滤器二种，电子单色器的出现使透射电镜电子束的能量发散度降低到只有十几个 meV 数量级，大大提高了透射电子显微镜电子能量损失谱的能量分辨率。

1.2 照明透镜系统和偏转系统

电子枪发射的电子束在加速管中加速后通过照明透镜系统照射到样品上。由于透射电子显微分析模式不同，对入射到样品的电子束要求也不同，照明透镜系统可以实现从电子束平行照明到大会聚角电子束照明条件。图 10.1-2 为不同模式下照明透镜系统的光路图。在透射成像模式下，通过励磁电流很强的会聚小透镜，使电子束会聚在物镜的前焦点位置，可以得到平行照明（图 10.1-2a）；图 10.1-2b 关闭了会聚小透镜的励磁电流，由于物镜的作用，电子束被会聚在样品的表面，此时电子束的会聚角（α_1）很大，适合作微衍射和微区成分分析；图 10.1-2c 采用小尺寸的聚光镜光阑和小会聚角，可以进行小区域的透射电镜观察。偏转线圈由两级偏转的两组相对的线圈组成，可以使电子束发射偏转，进行电子束倾转、平移以及扫描等操作。利用偏转线圈可以对透射电镜进行合轴调整、暗场成像和电子束扫描分析。

1.3 放大和成像透镜系统

透射电子显微镜的放大和成像透镜系统一般由物镜、中间镜和投影镜组成。透镜的数目由所需的最高电子光学放大倍数来决定。物镜是用来形成第一个放大像，是决定透射电镜图像质量最关键的透镜。透射电镜的物镜由透镜线圈、轭铁以及极靴等部分组成。在下极靴下方装有消像散器，可以对物镜产生的像散进行校正。一般采用强励磁，短焦距的物镜，这样可以降低物镜的球差。透射电镜的分辨能力与物镜的球差系数 C_s 和电子束波长 λ 存在以下关系：

$$d=0.65(C_s\lambda^3)^{1/4}$$

因此，在电子束波长一定情况下，物镜的球差系数决定了透射电镜的分辨能力。物镜光阑置于物镜的背焦面上，用以阻挡大角度散射的电子来改善图像衬度，更重要的是对晶体样品选择“操作反射”。

图 10.1-3 是某常用型号透射电镜成像透镜系统的光路图。透射电子显微镜的放大倍率可以从几十倍到几百万倍范围之内变化，由一个或数个弱励磁，长焦距的中间镜变倍。经过物镜被放大的像由物镜下端的小透镜、中间镜、投影镜等透镜组成的放大成像系统将该像进行 2～4 级放大，在图

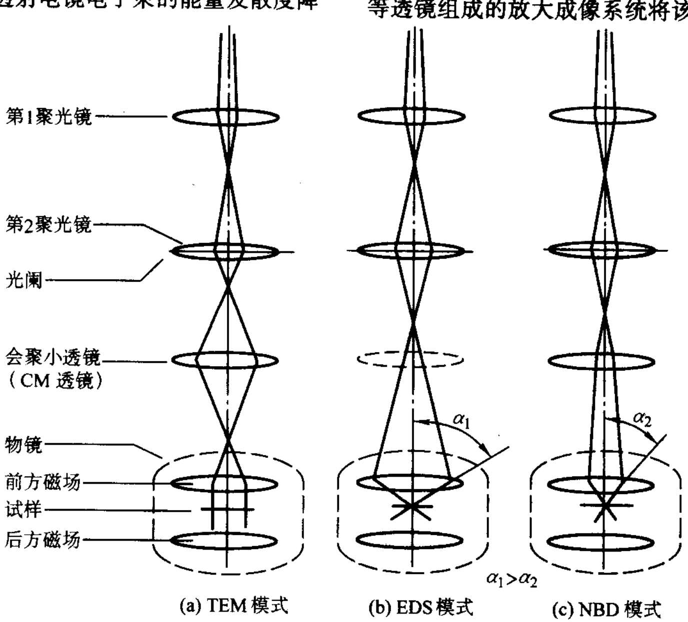


图 10.1-2 不同模式下照明透镜系统的光路图

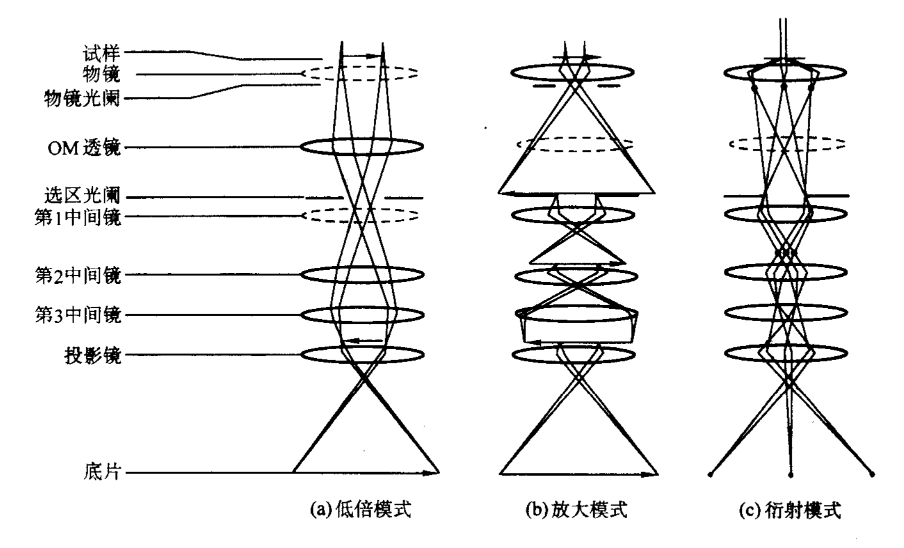


图 10.1-3　不同模式下成像透镜系统的光路图

像观察和记录面上成像。在低倍率条件下物镜和第一中间镜被关闭（如图 10.1-3a）。图 10.1-3b 和-3c 分别是高倍率下透射电镜成像模式和衍射模式光路图，此时物镜下端的小透镜处于关闭状态。在高倍率成像模式下，第一中间镜的前焦点处在物镜的像平面或电镜的选区光阑平面；而在衍射模式下，第一中间镜的前焦点处在物镜的背焦面或物镜光阑平面，背焦面上的电子衍射花样经中间镜和投影镜放大呈现在观察平面上。需要指出的是透射电子显微镜所显示的放大倍率或相机常数误差通常在 5% ~ 10%范围，如需更高精度的放大倍率或相机常数可以采用已知标样加以标定。

由于电子波长和物镜球差决定了透射电子显微镜的点分辨率，而通过提高透射电镜的加速电压（减短电子波长）来提高透射电镜的点分辨率因电镜设备昂贵而受到限制。于是人们发展了物镜球差校正器，物镜球差校正器的工作原理如图 10.1-4 所示。物镜球差校正系统由置于物镜下方的两组六极电磁透镜及两组附加传递双合圆形透镜组成。该系统不仅可以消除物镜球差，还可以消除离轴慧散及对中不良所引起的附加轴向像差。上述物镜球差校正系统装入某型号透射电镜后使其点分辨率从 0.24 nm 提高到 0.13 nm。不仅如此，由于物镜球差校正系统还可以减小电子束最小束斑尺寸，使透射电子显微镜电子束斑直径小于 0.1 nm，并提高电子束流

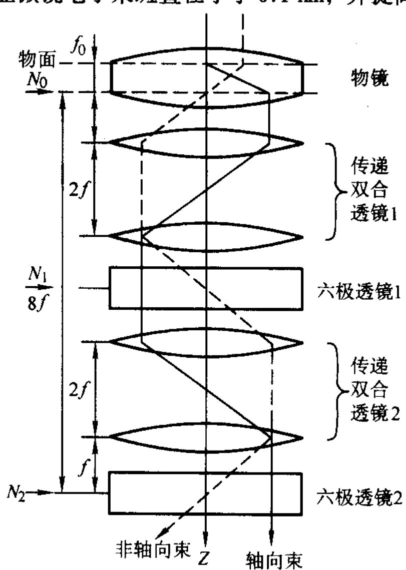


图 10.1-4　物镜球差校正器的工作原理示意图

强度，这使原子序数衬度像的分辨率达到原子尺度。

1.4　图像观察和记录系统

透射电子显微镜的图像一般通过安装在观察室的荧光屏进行观察，传统的图像记录是采用底片照相，电子感光片是一种对电子束敏感，颗粒度很细的溴化物乳胶底片，具有良好的灵敏度，可以满足对一般透射电镜图像的记录要求。透射电子显微镜图像的观察和记录还可以采用视频摄像方式来进行，特别适用于图像的动态观察。视频摄像机由专用的荧光屏和电视摄像机组成，透射电子显微图像通过透明荧光屏转换成光信号，再通过纤维光导板或传递透镜到达摄像元件上。

最近，成像板和慢扫描电荷耦合器（Charge-Coupled Device, CCD）先进技术在透射电子显微镜的图像观察和记录系统的应用，大大提高了图像记录的灵敏度和效率，并实现了图像信息的定量分析。电子显微镜用成像板与 X 射线成像板类似，采用一种涂覆 Eu^{2+} 掺杂 BaF（Br, I）卤素化合物光激励隐像显现性荧光粉的塑料片作为感光记录材料。成像板的工作原理是：当电子束照射到光激励隐像显现性荧光物质时，会形成电子和空穴对，电子被荧光物质的阴离子空格点捕获，而空穴则被 Eu^{2+} 捕获。再将激光束照射到这种光激励隐像显现性荧光物质上，被捕获的电子将被释放到导带中与空穴结合并发射出光信号，并经光电倍增管变成电信号最终生成图像。成像板经强可见光照射后可以重复使用。成像板特性可以采用信噪比的平方，以及可探测量子效率（Detective Quantum Efficiency, DQE）来描述，其中可探测量子效率定义为输出信号信噪比与输入信号信噪比的平方之比。成像板的输出信号与入射电子强度的线性度极高，其灵敏度和动态范围远较电子感光胶片优越（如图 10.1-5 所示），但在使用时应注意其衰减特性。另一种先进的图像观察和记录系统是慢扫描电荷耦合器，它采用钇铝石榴石闪烁器将入射电子束转换成光信号，通过纤维光导板到达电荷耦合器。照射在电荷耦合器表面半导体电极的光被转换成与光强度成比例的电荷量积累在各像素的电极上成为输出信号。慢扫描电荷耦合器同样具有灵敏度高和动态范围宽等特点。

1.5　样品台

透射电子显微镜的样品台起着承载直径仅为 3 mm 薄样品的作用，使样品能在物镜极靴空内完成平移、倾转等操作，以选择感兴趣的样品区域和取向进行观察分析。样品台

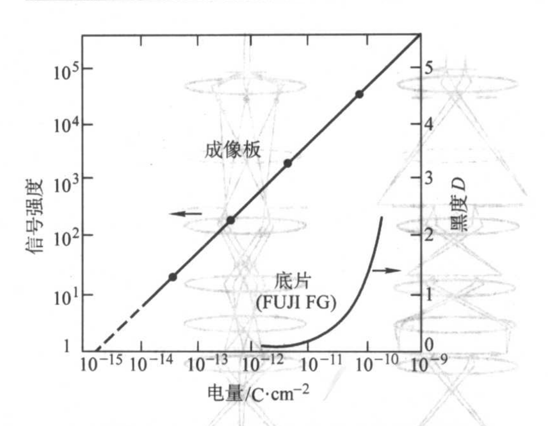


图 10.1-5　成像板与电子感光胶片对电子束灵敏度特性比较

可以分成顶插方式和侧插方式二种，目前一般都采用侧插方式，以适应透射电子显微镜的多功能分析要求。根据样品台倾转功能的不同，侧插方式的样品台又有单轴倾转台和双轴倾转台之分；为了降低 X 射线微区分析时的背景信号，可以使用铍样品台。此外，在观察分析样品在特殊条件下的动态变化时，可以采用加热或冷却，以及可以进行拉伸变形的样品台。

2 透射电镜样品的制备

制备合格的样品是透射电子显微分析的关键，特别是用于高分辨透射电镜和分析电镜观察分析的样品。一般要求样品具有厚度低于 100 nm 均匀的薄区，同时要求样品表面无污染。针对不同材料，可以采用以下几种方法来制备样品：

解理分散方法：对易于脆性解理破碎的陶瓷和其他化合物材料，可以将其在玛瑙研钵中研碎，并通过合适的分散剂进行超声波分散，再将这种悬浮液滴在带有塑料或碳支持膜的铜栅网上晾干即可。这种方法简单，可以获得各个种取向的薄样品，且样品表面污染小。

电解抛光减薄方法：主要用于金属和合金导电材料，首先通过机械研磨的方法得到约 0.1 mm 左右的薄片。把研磨好的金属薄片作为阳极，以金属铂作为阴极，在一定温度、电压下和合适的电解液中进行电解抛光减薄，如图 10.1-6 示意所示。这种方法可以制备薄区面积较大的电镜样品，但应注意防止样品表面被污染，可以通过电子衍射和化学成分分析进行检查。也可以采用后续的离子轰击减薄方法对样品表面进行清洗。类似的还有化学抛光减薄方法，主要应用于硅等半导体材料。

离子轰击减薄方法（ion milling）：离子轰击减薄方法广泛应用于半导体、陶瓷材料以及薄膜材料的电镜样品制备，其工作原理是利用加速的氩离子轰击样品表面，使表面原子

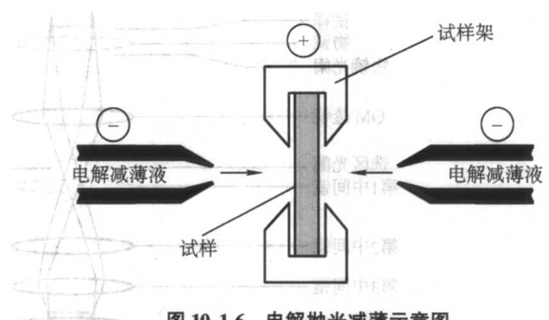


图 10.1-6　电解抛光减薄示意图

被溅射出样品，达到减薄的目的。图 10.1-7 为离子减薄的示意图。一般首先通过机械研磨的办法得到厚度小于 0.01 mm 样品薄片，再用离子轰击减薄方法减薄。值得指出的是长时间离子减薄，可能会导致样品表面的化学成分因受热扩散而发生改变；同时，由于离子辐照损伤效应，样品表面可能出现非晶层。此时可以通过降低离子枪的加速电压，以及采用冷却样品来抑制样品温度的上升。对于不同材料的样品，应注意离子束角度和加速电压的调整，以获得最佳参数。

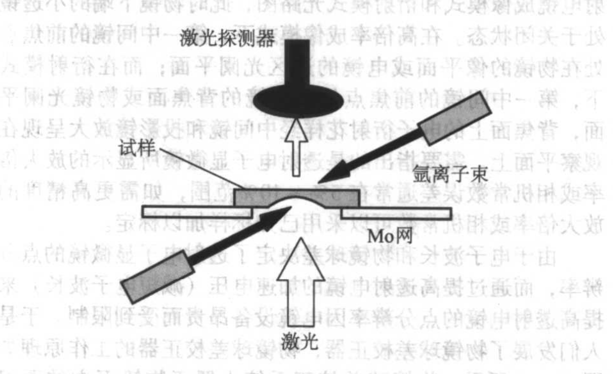
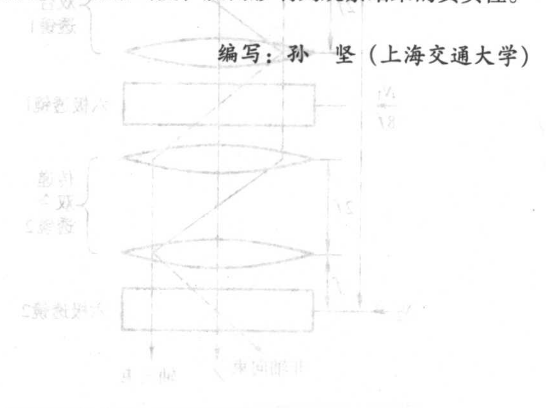


图 10.1-7　离子减薄示意图

聚焦离子束方法（Focused Ion Beam，FIB）：利用高度聚集的镓离子束，通过溅射作用将样品迅速地和高精度地定位切片和减薄，镓离子束可以达到几十个纳米范围。同时利用离子束激发的二次电子对样品的形貌进行扫描成像，对样品的加工过程进行监控。同样应注意离子束可能对样品产生离子辐照损伤效应。聚焦离子束方法主要应用于半导体微器件的样品制备，其价格昂贵。

超薄切片方法：对于生物样品和具有一定韧性的无机材料可以用金刚石刀超薄切片的方法制备电镜样品。在超薄切片前需要用树脂材料对样品进行包埋处理，还应该注意切片可能使样品产生晶格畸变，从而影响到观察结果的真实性。

编写：孙　坚（上海交通大学）



第2章　电子衍射原理与方法

1　晶体对电子的衍射

利用透射电镜不仅可以观察物相形貌，而且还可得到另外一类图像——电子衍射花样，如图10.2-1，图中（a）为Al-3.3w%Cu合金经固溶处理并自然时效100天后［001］晶带的电子衍射图，可以见到由GP-I区所产生的衍射斑点沿<200>的扩展条纹，（b）为合金的明场图像，可见GP-I区在铝基体的｛100｝晶面析出。电子衍射图中的每一斑点都分别代表晶体点阵中的一个晶面族，不同的电子衍射花样反映出不同的物质结构。按照一定规则进行分析，可以标定每一斑点对应的晶面指数，并确定晶体结构，然后根据相机参数算出晶面间距，再由标准衍射手册，可以鉴定其物相。

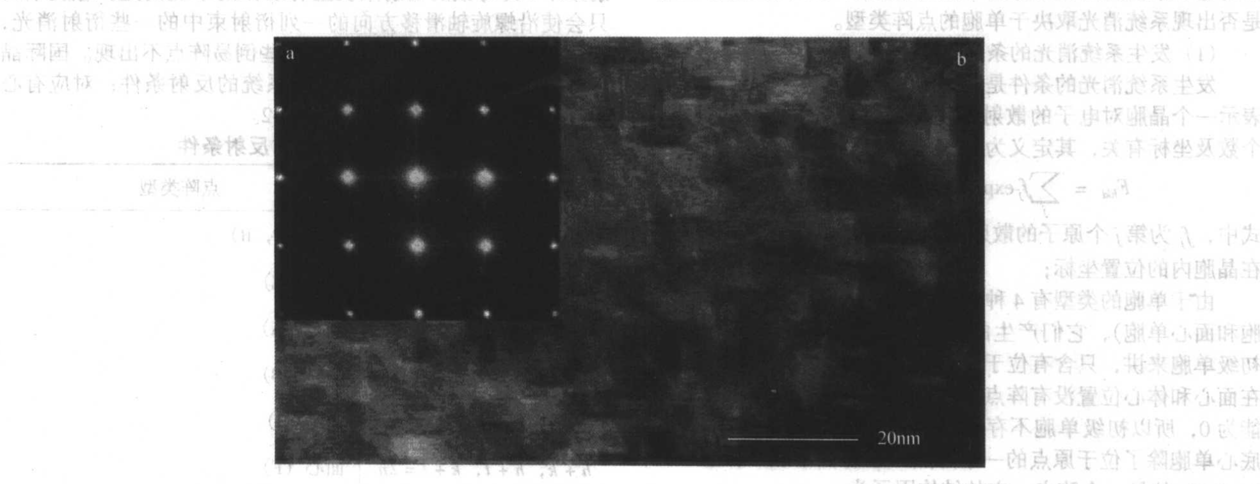


图10.2-1　Al-3.3w%Cu合金经固溶处理并自然时效100天后的衍射图及其明场图像

1.1　电子衍射原理

当波长为λ的单色平面电子波以入射角θ照射到晶面间距为d_{hkl}的平行晶面组时，各个晶面的散射波同位相加强的条件是满足布拉格条件：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{10.2-1}$$

式中，$n=0$，1，2，3，4…，称为衍射级数。为简单起见，只考虑$n=1$的情况，即可将布拉格方程写成：

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{10.2-2}$$

采用爱瓦尔德图解表示（图10.2-2），这一关系的几何意义为布拉格角的正弦函数为直角三角形AOG的对边（$1/d$）与斜边（$2/\lambda$）之比，而满足上式关系的点的集合是以$1/\lambda$为半径的爱瓦尔德球内，以$2/\lambda$为斜边的所有内接三角形的顶点——落在球面上所有的倒易阵点均满足布拉格条件。当入射电子束沿AO_1方向照射到位于O_1点处的晶体上，除一部分沿O_1O透射外，使晶面间距为d的晶面发生衍射，在O_1G方向产生衍射束。

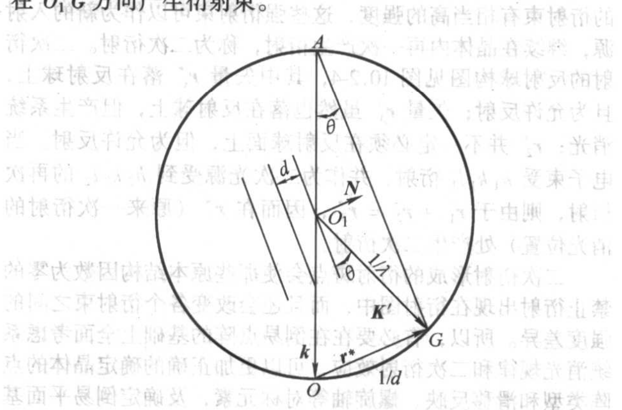


图10.2-2　爱瓦尔德球图解

要判断一个特定晶面（hkl）能否产生衍射，可以从O点出发，沿其法线方向作一长度为$1/d$的矢量，若其端点G正好在球面上，即能满足布拉格条件（入射角等于反射角）。

为了简化衍射分析过程，人们构造了一种特殊的点阵，它的每一阵点都能代表一定晶面间距和晶面法向，则只要将这样的特殊点阵的原点放在爱瓦尔德球的O点，并根据阵点是否恰好位于球面上来判断衍射是否发生和衍射线的方向，这种特殊的晶体点阵就是倒易点阵。

1.2　倒易点阵

晶体正空间点阵基矢$\boldsymbol{r}$（$\boldsymbol{a}$、$\boldsymbol{b}$、$\boldsymbol{c}$）与对应的倒易空间点阵基矢$\boldsymbol{r}^*$（$\boldsymbol{a}^*$、$\boldsymbol{b}^*$、$\boldsymbol{c}^*$）之间符合如下的关系：

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^* = 1 \tag{10.2-3}$$

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c} = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a} = 0 \tag{10.2-4}$$

定义正空间点阵体积$V=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})$，则

$$\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}/V,$$
$$\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}/V,$$
$$\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}/V \tag{10.2-5}$$

符合上述定义的正点阵和倒易点阵互为倒易。倒易点阵与正空间点阵有类似的平移周期、旋转对称性等特征。与正空间点阵类似，倒易点阵亦有点阵方向、点阵平面和点阵矢量，并具有如下的性质：

1）正空间点阵平面间距等于倒易点阵矢量的模的倒数$d_{hkl}=1/|\boldsymbol{r}^*_{hkl}|$；倒易点阵单胞的体积$V^*$与正空间点阵单胞的体积$V$亦有倒易关系；

2）倒易点阵中两倒易矢量间的夹角是正点阵中两平面间的夹角；

3）［uvw］晶带中所有晶面（hkl）的$\boldsymbol{r}^*_{hkl}$均垂直于$\boldsymbol{r}_{hkl}$，即（hkl）//［uvw］；

于是，可以把晶带定律表示为：



$$[ua+vb+wc]\cdot(ha^*+kb^*+lc^*)=hu+kv+lw=0 \quad (10.2\text{-}6)$$

4）倒易点阵与正空间点阵互为倒易，即倒易点阵的倒易点阵就是原来那个正空间点阵。

1.3 系统消光及二次衍射

1.3.1 系统消光

除非是由初级单胞来描述的晶体点阵，并不是按上节规则（式 10.2-3 和式 10.2-4）构建的倒易点阵中所有的倒易阵点在满足布拉格条件时都有衍射。由于晶体结构的差异引起衍射电子束消失的现象称为系统消光或点阵消光。衍射图中是否出现系统消光取决于单胞的点阵类型。

（1）发生系统消光的条件

发生系统消光的条件是晶胞的结构因子为零。结构因子表示一个晶胞对电子的散射振幅，它与晶胞中原子的种类、个数及坐标有关，其定义为：

$$F_{hkl}=\sum_j f_j\exp 2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j) \quad (10.2\text{-}7)$$

式中，f_j 为第 j 个原子的散射因子；x_j，y_j，z_j 为第 j 个原子在晶胞内的位置坐标；

由于单胞的类型有 4 种（初级单胞，底心单胞，体心单胞和面心单胞），它们产生的系统消光有不同的规律。对于初级单胞来讲，只含有位于原点处（0，0，0）的一个阵点，在面心和体心位置没有阵点存在，计算得到的结构因数不可能为 0，所以初级单胞不存在系统消光。对底心点阵来说，底心单胞除了位于原点的一个阵点，还有位于底心位置（1/2 1/2 0）的另一个阵点。它的结构因子为：

$$F=\sum_j f_j\{1+\exp[\pi i(h+k)]\} \quad (10.2\text{-}8)$$

当 $h+k=2n+1$（n 为任意整数）时，结构因子为 0。

同样可以求得，体心单胞和面心单胞系统消光的规律分别为 $h+k+l=2n+1$ 和 hkl 具有不同的奇、偶性。所以系统消光只出现在非初级单胞的情况，并且具有严格的规律性。

在引入点阵消光条件并把结构因子为零的那些倒易阵点取消后，正、倒易点阵之间的关系见表 10.2-1。

表 10.2-1 倒易点阵和正点阵晶胞类型关系

正点阵		倒易点阵	
晶胞类型	基矢	晶胞类型	基矢
初级（P）	a、b、c	初级（P）	a^*、b^*、c^*
体心（I）	a、b、c	面心（F）	$2a^*$、$2b^*$、$2c^*$
面心（F）	a、b、c	体心（I）	$2a^*$、$2b^*$、$2c^*$
底心（C）	a、b、c	底心（C）	$2a^*$、$2b^*$、c

以不同结构的 Fe 为例予以说明。α-Fe 是体心立方结构，单胞中有两个 Fe 原子分别位于原点（0，0，0）和体心位置（1/2，1/2，1/2），而面心立方结构 γ-Fe 晶体的单胞中有四个 Fe 原子，它们分别位于单胞的原点（0，0，0）和面心位置（0，1/2，1/2），（1/2，0，1/2），（1/2，1/2，0），据此，α-Fe 和 γ-Fe 的结构因子分别是：

$$F_{\alpha\text{-Fe}}=f_{Fe}\{1+\exp[\pi i(h+k+l)]\} \quad (10.2\text{-}9)$$

$$F_{\gamma\text{-Fe}}=f_{Fe}\{1+\exp[\pi i(h+k)]+\exp[\pi i(h+l)]+\exp[\pi i(k+l)]\} \quad (10.2\text{-}10)$$

它们具有不同的结构因子，相同指数的晶面将产生不同的衍射强度。例如，$F_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $F_{\gamma\text{-Fe}}$ 的（200）晶面产生的衍射强度分别正比于：

$$|F_{\alpha\text{-Fe}}|^2=9f_{Fe}^2$$

$$|F_{\gamma\text{-Fe}}|^2=4f_{Fe}^2$$

$F_{\alpha\text{-Fe}}$ 和 $F_{\gamma\text{-Fe}}$ 的结构因子等于零的条件也不相同，对（110）晶面，

$$|F_{\alpha\text{-Fe}}|^2=4f_{Fe}^2$$

$$|F_{\gamma\text{-Fe}}|^2=0$$

因此，α-Fe 和 γ-Fe 晶体产生的电子衍射图中衍射斑点的分布也是不同的。

晶体结构中存在的微观对称操作元素如滑移反映面和螺旋轴也可以引起电子衍射的系统消光；对称面为（100），滑移矢量是 1/2［001］的滑移反映操作将使 0kl 晶面产生的衍射束中 l 为奇数的衍射束发生有规律的系统消光。螺旋轴则只会使沿螺旋轴滑移方向的一列衍射束中的一些衍射消光，这相当于某一列倒易阵点中的一些倒易阵点不出现。国际晶体学表（A）卷列出了下列三种系统的反射条件：对应有心单胞的整体反射条件，见表 10.2-2。

表 10.2-2 整体反射条件

反射出现的条件	点阵类型
无限制	初级（P，R）
$h+k=2n$	底心（C）
$k+l=2n$	侧心（A）
$h+l=2n$	侧心（B）
$h+k+l=2n$	体心（I）
$h+k$，$h+l$，$k+l=2n$	面心（F）
$-h+k=l=3n$	菱面体（R），六方坐标系，正放置
$h-k+l=3n$	菱面体（R），六方坐标系，逆放置
$h-k=3n$	二重六方角（H）

由上表可见，非初级正点阵单胞的倒易单胞与非初级正点阵单胞并不一定属于同一类型，发生系统消光的衍射斑点实际上是一些在倒易点阵中不存在的阵点，如图 10.2-3 所示。

（2）对应滑移面的晶带反射条件

除上述的点阵系统消光以外，由于在晶体结构中存在螺旋和滑移两类微观对称操作而引起的消光称为结构系统消光。比如，在金刚石结构中，除了面心点阵系统消光外，还同时存在由于螺旋和滑移两类微观对称操作而引起的结构系统消光。对应滑移面的晶带反射条件，见表 10.2-3。

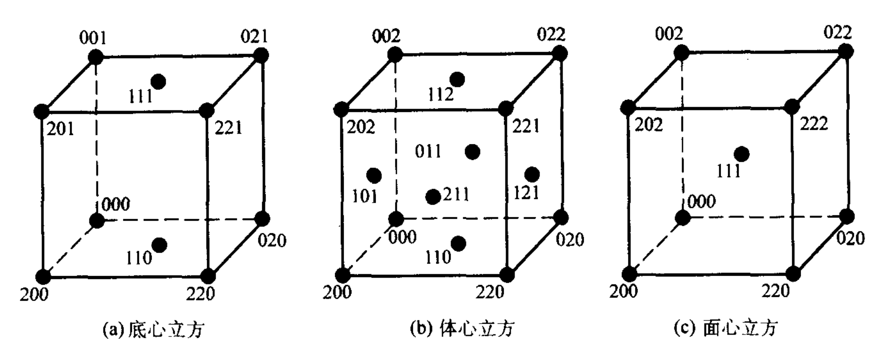
（3）对应螺旋轴的系列反射条件

见表 10.2-4。

1.3.2 二次衍射（多次衍射）

由于原子对入射电子的强烈散射作用，使在晶体内产生的衍射束有相当高的强度，这些强衍射束可以作为新的入射源，继续在晶体内再一次产生衍射，称为二次衍射。二次衍射的反射球构图见图 10.2-4，其中矢量 r_1^* 落在反射球上，且为允许反射；矢量 r_3^* 虽然也落在反射球上，但产生系统消光；r_2^* 并不一定必须在反射球面上，但为允许反射。当电子束受 $h_1k_1l_1$ 衍射，并作为二次光源受到 $h_2k_2l_2$ 的再次衍射，则由于 $r_1^*+r_2^*=r_3^*$，因而在 r_3^*（原来一次衍射的消光位置）处产生二次衍射。

二次衍射形成的衍射斑点会使那些原本结构因数为零的禁止衍射出现在衍射图中，而且还会改变各个衍射束之间的强度差异。所以，有必要在在倒易点阵的基础上全面考虑系统消光规律和二次衍射效应，可以更加正确的确定晶体的点阵类型和滑移反映、螺旋轴等对称元素，及确定倒易平面基本数据表。



(a) 底心立方　(b) 体心立方　(c) 面心立方

图 10.2-3　非初级正点阵单胞的倒易单胞

表 10.2-3　晶带反射条件

反射类型	反射条件	滑移面			反射条件所用的晶体学坐标系
		面取向	滑移矢量	符号	
$0kl$	$k=2n$ $l=2n$ $k+l=2n$ $k+l=4n$ $(k,\ l=2n)$①	(100)	$b/2$ $c/2$ $b/2+c/2$ $b/4\pm c/4$	b c n d	单斜（唯一性轴 a），四方 } 正交，立方
$h0l$	$l=2n$ $h=2n$ $l+h=2n$ $l+h=4n$ $(l,\ h=2n)$①	(010)	$c/2$ $a/2$ $c/2+a/2$ $c/4+a/4$	c a n d	单斜（唯一性轴 b），四方 } 正交，立方
$hk0$	$h=2n$ $k=2n$ $h+k=2n$ $h+k=4n$ $(h,\ k=2n)$①	(001)	$a/2$ $b/2$ $a/2+b/2$ $a/4+b/4$	a b n d	单斜（唯一性轴 c），四方 } 正交，立方
$h\bar{h}0l$ $0k\bar{k}l$ $\bar{h}0hl$	$l=2n$	$(11\bar{2}0)$ $(\bar{2}110)$ $(1\bar{2}10)$ } $\{11\bar{2}0\}$	$c/2$	c	六方
hh、$\overline{2h}$、l $\overline{2h}$、hkl h、$\overline{2h}$、hl	$l=2n$	$(1\bar{1}00)$ $(01\bar{1}0)$ $(\bar{1}010)$ } $\{1\bar{1}00\}$	$c/2$	c	六方
hhl hkk hkh	$l=2n$ $h=2n$ $k=2n$	$(1\bar{1}0)$ $(01\bar{1})$ $(\bar{1}01)$ } $\{1\bar{1}0\}$	$c/2$ $a/2$ $b/2$	c，n a，n b，n	菱形
hhl，$h\bar{h}l$ hkk，$hk\bar{k}$ hkh，$\bar{h}kh$	$l=2n$ $2h+l=4n$ $h=2n$ $2k+h=4n$ $k=2n$ $2h+k=4n$	$(1\bar{1}0)$，(110) $(01\bar{1})$，(011) $(\bar{1}01)$，(101)	$c/2$ $a/4\pm b/4\pm c/4$ $\pm a/2$ $\pm a/4\pm b/4\pm c/4$ $b/2$ $\pm a/4\pm b/4\pm c/4$	c，n d a，n d b，n d	} 四方 } 立方

① 括号内的反射条件是整体反射条件（h、k、l 全奇或全偶）与 d 滑移面的晶带反射条件的综合。

表 10.2-4 系列反射条件

反射类型	反射条件	螺旋轴			反射条件所用的晶体学坐标系
		轴方向	螺旋矢量	符号	
$h00$	$h=2n$ $h=4n$	[100]	$a/2$ $a/4$	2_1 4_2 4_1，4_3	单斜（唯一性轴 a），正交，四方 }立方
$0k0$	$k=2n$ $k=4n$	[010]	$b/2$ $b/4$	2_1 4_2 4_1，4_3	单斜（唯一性轴 b），正交，四方 }立方
$00l$	$l=2n$ $l=4n$	[001]	$c/2$ $c/4$	2_1 4_2 4_1，4_3	单斜（唯一性轴 c），正交，四方 }立方
$000l$	$l=2n$ $l=3n$ $l=6n$	[0001]	$c/2$ $c/3$ $c/6$	6_3 3_1，3_2，6_2，6_4， 6_1，6_5	}六方

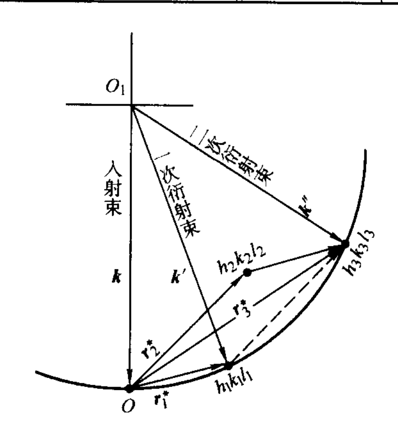


图 10.2-4 两次衍射反射球构图

1.4 倒易平面的绘制

是针对晶体的某一个晶带方向［uvw］来绘制其零阶倒易平面图。所谓零阶倒易平面是指通过倒易原点的那个平面。通过与衍射花样的比较可以初步确定晶体结构与晶带轴方向。

先找出满足晶带定律（式 10.2-6）的二个低指数矢量［$h_1k_1l_1$］，［$h_2k_2l_2$］，再计算此二个矢量的代数和，向各方向延伸绘制倒易点阵晶格（uvw）面；其次除去符合消光条件的衍射矢量，重复检验是否有合乎（10.2-6）式而遗漏的衍射矢量，再依序绘入图形中。可分以下五步骤进行：

1）找出二低指数矢量 $\boldsymbol{r}_1^*=[h_1k_1l_1]$，$\boldsymbol{r}_2^*=[h_2k_2l_2]$ 满足（10.2-6）式；

2）绘制两向矢量 $\boldsymbol{r}_1^*$，$\boldsymbol{r}_2^*$，其夹角 ψ 满足 $\cos\psi=\dfrac{\boldsymbol{r}_1^*\cdot\boldsymbol{r}_2^*}{|\boldsymbol{r}_1^*||\boldsymbol{r}_2^*|}$；

3）求出此二矢量的代数和，即 $m\boldsymbol{r}_1^*\pm n\boldsymbol{r}_2^*$，（$m$，$n$ 为整数），向各方向延伸绘制倒晶格面；

4）除去符合消光条件（见表 10.2-2～10.2-4）的衍射矢量；

5）重复检验，如有满足（10.2-6）式而遗漏的衍射矢量，再绘入图中。

常见的体心立方、面心立方和密排六方（$c/a=1.633$）的三种晶体结构的不同晶带的倒易平面图，分别见图 10.2-5，图 10.2-6，和图 10.2-7。点阵常数较大的晶体，倒易空间中倒易面间距较小。如果晶体很薄，则倒易杆较长，因此与爱瓦尔德球面相接触的并不只是零倒易截面，上层或下层的倒易平面上的倒易杆均有可能和爱瓦尔德球面相接触，从而形成所谓高阶劳厄区。上述三幅图中即包含了球面和上一层倒易截面相交时形成的 +1 阶劳厄斑点。

1.5 电子显微镜中电子衍射的特点

1.5.1 倒易阵点的扩展与偏离矢量

方程（10.2-2）规定只有当入射电子束与点阵平面的夹角正好满足布拉格条件（倒易阵点必须严格地落在反射球面上）时，才能发生衍射，偏离这一条件，衍射强度似乎应为零。实际上，真实晶体的大小都是有限的，晶体内部都有各式各样的晶体缺陷，导致相应的倒易阵点也有一定的大小和形状，如图 10.2-8 为杆状晶体所对应的倒易阵点。此时，倒易阵点扩展为一个圆盘，其厚度为 $1/l$，而直径为 $1/D$。

非常薄的三维晶体，在其厚度方向上倒易阵点伸长成为倒易杆。样品越薄，倒易杆越长。同一倒易平面上的倒易阵点就有更多的机会与反射球面相交，产生衍射斑点。

这就是说，即使倒易阵点的中心不落在反射球面上，虽然布拉格方程不能严格成立，但也能产生衍射，见图 10.2-9。

图中 a 严格满足布拉格条件，而 b 则偏离布拉格条件，其偏离程度用偏离矢量或偏离参量 $\boldsymbol{s}$ 来表示。$\boldsymbol{s}$ 定义为由阵点中心指向爱瓦尔德球面，当 $\boldsymbol{s}$ 平行于 $\boldsymbol{k}$，为正方向；反之，逆平行于 $\boldsymbol{k}$，为负方向；它反映了倒易阵点偏离反射球面的程度，也反映衍射束偏离布拉格衍射角 2θ 的程度。此时，衍射条件可以表示为 $\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{s}$。

[111]　$R_2/R_1=1$　$\phi=60$

[001]　$R_2/R_1=1$　$\phi=90$

[012]　$R_2/R_1=1.224$　$\phi=65.91$

[011]　$R_2/R_1=1.414$　$\phi=90$

[013]　$R_2/R_1=1.581$　$\phi=90$

[113]　$R_2/R_1=1.732$　$\phi=73.22$

[112]　$R_2/R_1=2.449$　$\phi=90$

[122]　$R_2/R_1=3$　$\phi=90$

图 10.2-5　体心立方低指数晶带的标准倒易平面图（即衍射花样）

○—零层斑点；○— +1 层斑点

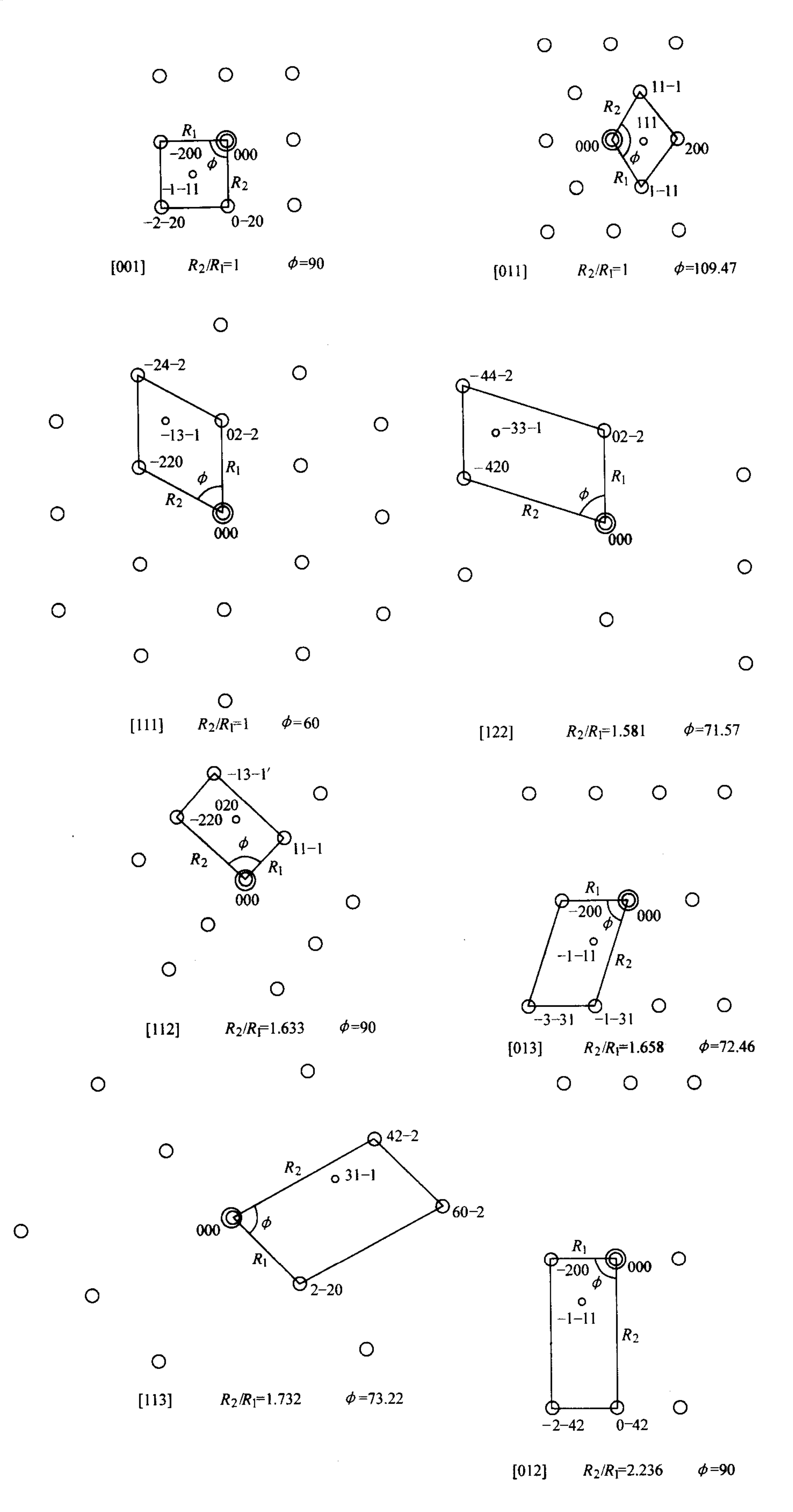
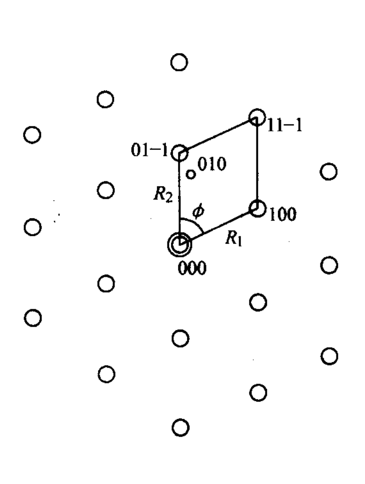
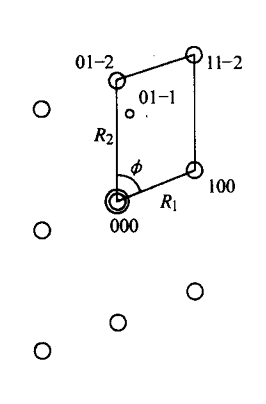


图 10.2-6 面心立方低指数晶带的标准倒易平面图（即衍射花样）

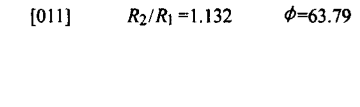
○—零层斑点；○— +1 层斑点

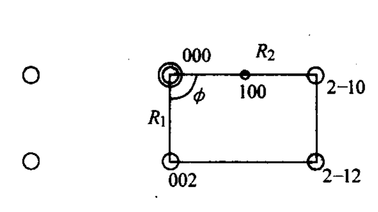


[011]　　$R_2/R_1=1.132$　　$\phi=63.79$

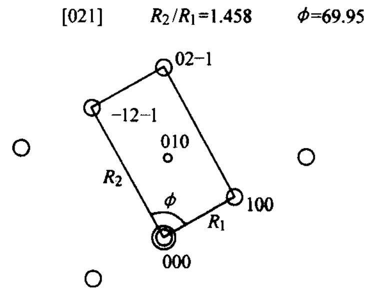


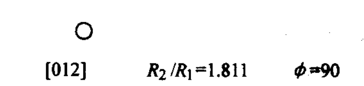
[021]　　$R_2/R_1=1.458$　　$\phi=69.95$



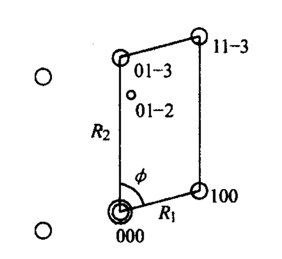


[120]　　$R_2/R_1=1.633$　　$\phi=90$

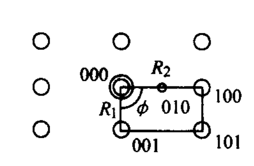




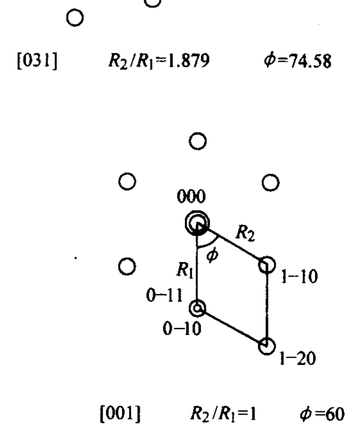
[012]　　$R_2/R_1=1.811$　　$\phi=90$



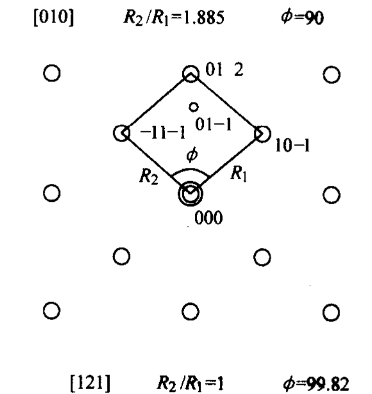
[031]　　$R_2/R_1=1.879$　　$\phi=74.58$



[010]　　$R_2/R_1=1.885$　　$\phi=90$



[001]　　$R_2/R_1=1$　　$\phi=60$



[121]　　$R_2/R_1=1$　　$\phi=99.82$

图 10.2-7　密排六方（$c/a=1.633$）低指数晶带的标准倒易平面图（即衍射花样）

○—零层斑点；○— +1 层斑点

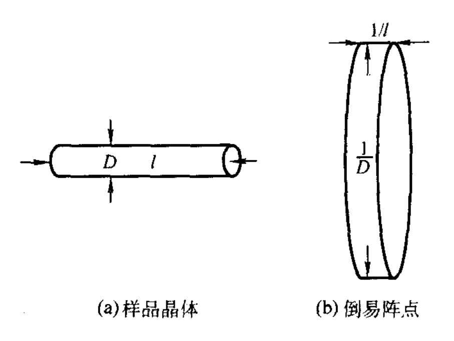


图 10.2-8 杆状样品晶体所产生的倒易阵点扩展示意图

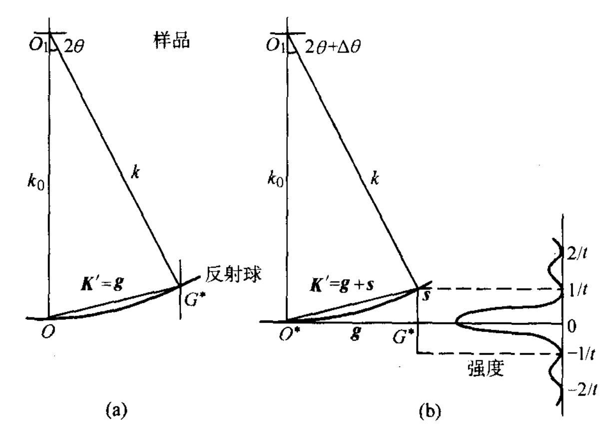


图 10.2-9 点阵扩展时的反射球构造

1.5.2 仪器常数（有效相机常数）

在透射电子显微镜中，衍射束通过物镜的折射在背焦面上形成衍射花样。衍射花样经过中间镜和投影镜进一步放大，最后在底片上记录得到衍射花样。此时衍射花样的实际放大倍数是物镜的焦距、中间镜和投影镜的放大倍数的乘积，习惯上将其记为 L，称为仪器常数（有效相机常数）。由图 10.2-10 中可以推导出衍射基本公式：

$$Rd = L\lambda \qquad (10.2\text{-}11)$$

式中，L 为有效相机长度，$L = f_o M_i M_p$；$L\lambda$ 为仪器常数（其中 λ 为电子波长）；R 为衍射斑点离透射斑点的距离；d 为衍射斑点对应的晶面间距。

可见，电子衍射图是一个放大了的二维倒易点阵面，其放大倍数为仪器常数 $L\lambda$。

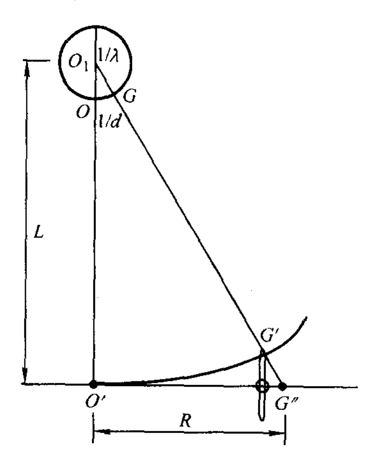


图 10.2-10 衍射花样形成示意图

1.5.3 选区衍射

在透射电镜中，在中间镜物平面（即物镜像平面）插入一孔径可变的选区光阑，套住想要分析的微区，而把不感兴趣的区域挡掉，这样就可以实现选区成像；维持样品位置和选区光阑不变，而减弱中间镜电流转变为衍射方式操作，并将物镜光阑取出，则此时将得到选区衍射花样。换言之，经过上述两步操作，就可以得到所需的选区图像及其该微区电子衍射。经过对电子衍射花样的标定就可知道选区范围内的物质结构，这样就将形貌信息与结构信息对应起来了。

1.5.4 磁转角

电子在透镜磁场中按螺旋线轨迹运动，图像和衍射花样与实际样品之间发生了不同程度的转动，这就是磁转角。因成像和衍射方式所采用的中间镜电流不同，因而显微像和衍射花样之间也存在一个位向差。

在利用电子衍射花样标定显微像中结构特征的晶体学位向时，必须进行磁转角校正。在现在透射电镜中，这一相对磁转角可由仪器本身加以补偿。

2 电子衍射花样分析

如上所述，晶体产生衍射的条件和几何关系由布拉格方程作出了严格规定。每一个衍射束对应于一个倒易阵点，所有与反射球面相交的倒易阵点构成了一幅电子衍射花样。电子衍射花样的形成取决于倒易阵点相对于反射球面的分布情况。晶体发生平移，其倒易阵点的空间分布不发生变化。晶体绕某一晶向发生转动，其倒易阵点也随之发生转动，与反射球面相交的倒易阵点数目和相交的位置都会发生变化，导致衍射斑点的数目和分布发生变化。所以在分析过程中对样品进行倾转，可以达到由不同晶带的电子衍射花样重构样品晶体的三维点阵结构。

电子衍射花样的分析比较复杂，单是根据衍射花样提供的信息，如衍射斑点的分布、位置和强度，是难以推断晶体的内部结构的，必须结合晶体学数据、化学成分及材料的加工工艺等资料，对样品进行综合分析。电子衍射花样的分析包括单晶、多晶和孪晶花样的标定等方面。

2.1 单晶电子衍射花样的标定

电子衍射花样的标定就是将记录到的每一个衍射斑点（或环）对应的晶面指数找出来。对单晶而言，一张电子衍射花样相当于一个放大了的倒易点阵面，对电子衍射花样的标定就转化为对这个倒易面上的倒易阵点进行指数标定。

单晶样品的电子衍射花样具有以下特征：

1）衍射斑点呈现规则的排列，与二维倒易点阵平面上倒易阵点的分布相同；

2）衍射斑点与中心（透射）斑点之间的距离与晶面间距的倒数成正比；

通常，电子衍射图的标定可以分为以下三种情况：

1）物相的晶体点阵已知；

2）物相的晶体点阵未知，但可以根据成分等信息确定物相范围，通过标定衍射图确定物相；

3）晶体点阵完全未知，需要同时确定物相的晶体结构和点阵常数。

2.1.1 已知物相的衍射花样标定

一般情况下，待分析样品的晶体结构类型是可以初步确定的。因而对这类衍射花样的标定可以采用尝试校核法。

1）首先选定两个距透射斑点最近的衍射斑点作为初级倒易矢量，测量它们的长度 R_1、R_2，以及它们之间的角度 φ。

2）根据衍射基本公式（10.2-11）计算出对应的晶面间距 d_1、d_2；

3）由已知的晶体点阵参数计算点阵晶面间距，并与电子衍射图斑点对应的晶面间距比较，找出两组适合的晶面指数；计算这两组晶面的夹角，找出满足夹角关系的两个晶面



指数；将上述得到的晶面指数分别作为两个基本衍射斑点的指数。在此基础上根据矢量运算规律得到衍射图上的其他斑点的指数；

4）由同一个倒易面的两个倒易矢量根据晶带定律：

$$h_1u+k_1v+l_1w=0$$

$$h_2u+k_2v+l_2w=0$$

可以求出倒易面法线的方向，即晶带轴的指数为：

$$u:v:w=(k_1l_2-k_2l_1):(l_1h_2-l_2h_1):(h_1k_2-h_2k_1)$$

5）检查标定的衍射斑点指数是否符合点阵对称性，即斑点指数包括非初级点阵引起的系统消光衍射？是否包含了该倒易点阵面上最短的两个不平行的倒易矢量？等等。

通常，可以根据经验，对照图10.2-5～10.2-7提供的标准花样图谱，来确定衍射斑点的指数和晶带轴的方向。此即衍射花样标定的标准花样对照法。

随着计算机技术的发展，目前已可借助于开发的专门软件，实现衍射花样的计算机辅助标定。

2.1.2 电子衍射花样标定的问题

若将已经标定的电子衍射花样中斑点的指数 hkl 与衍射斑点 $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ 的指数进行对换，这等于是将入射电子束的方向从［uvw］变成了［$\bar{u}\bar{v}\bar{w}$］，它对于衍射斑点的对称性和指标化的自恰性无影响。因此，单晶电子衍射花样存在180°不惟一性。尽管实际晶体点阵沿电子束入射方向未必有二次旋转对称性，但沿相反的方向入射却常常能得到相同的电子衍射花样；出现这种不唯一性的原因是只存在零阶劳厄斑点的衍射花样给晶体添加了一个其实未必存在的二次旋转对称性。

如果实际晶体沿电子束方向确实具有二次旋转对称，两套标定指数是完全等价的，无需加以区别。但是，当晶体沿电子束方向没有二次旋转对称时，这两套指数却代表了两种不同的晶体三维取向；其中只有一套是正确的。

180°不惟一性问题不可能从一个晶带的零阶劳厄斑点得到确认。只有当衍射花样包含第三维的信息，例如由于反射球面的弯曲，在电子衍射花样中出现属于两个相邻晶带的斑点，则可能消除这种180°不惟一性。又如，借助于样品的系统倾转、菊池衍射或者会聚束衍射等方法，可以确定真实的三维晶体学取向。

2.1.3 未知晶体结构的电子衍射标定

由于一张电子衍射图给出的是一个二维倒易面，只能列出三个独立的方程（两个最短的倒易矢量长度和它们之间的夹角），而一个点阵单胞的参数有六个独立变量，因此，仅凭一张电子衍射图中的二维信息是无法唯一地确定晶体结构的三维单胞参数的；

为了得到晶体的三维倒易点阵需要绕某一倒易点阵方向倾转晶体，得到包含该倒易点阵方向的一系列衍射图，由它们重构出垂直于该倒易点阵方向的倒易平面，进而得到整个倒易空间点阵。具体的做法是，围绕电子衍射图中一列间距小的衍射斑点列倾转晶体，从一个晶体点阵方向旋转到其它的方向，拍摄一系列电子衍射图，在每张衍射图上取一个垂直于间距小的衍射点列的衍射斑点，构出一个倒易点阵面，它垂直于间距小的衍射点列；由此得到衍射斑点的三维分布。

2.2 多晶材料的电子衍射花样标定

当产生衍射束的样品中包含了众多的晶粒，且晶粒尺度很小，它们的结晶学取向在三维空间呈随机分布，则同一晶面族对应的倒易阵点与反射球面相交的轨迹都是一个圆。不同晶面族形成的衍射花样为围绕透射束的同心圆环。

多晶体的电子衍射花样的特征为：

1）不同半径的同心衍射环；

2）同心圆环的半径反比于点阵晶面间距；

多晶体的电子衍射花样标定的步骤为：

1）根据工作电压和相机长度确定相机常数；

2）测量各个圆环的半径 R_i（为提高精度，可先测量直径再除以2得到半径）；

3）由衍射基本式（10.2-11）根据 R_i 计算出相应的 d_i 值；

4）把亮度最强的圆环的强度定为100，求出各圆环的相对强度；

5）查阅ASTM物相卡片，与求得的各个 d_i 值和强度比相符的物相即为待分析的晶体。实际分析过程中，由于电子衍射数据的精度有限，应根据待分析样品的其他信息（如成分，工艺等）来最终确定物相。

不同晶体结构的多晶衍射圆环的 R^2 比值有各自的规律性，通过分析 R^2 比值的特性，结合晶体结构的消光规律，可以确定晶体的结构。

（1）立方结构

对立方晶体结构，$R^2\propto 1/d^2\propto(h^2+k^2+l^2)$ 应为整数比，结合不同点阵的消光条件，可知各衍射环之特征半径平方比序列，见表10.2-5。

表10.2-5 立方晶体结构的衍射环半径平方比

晶体结构	衍射晶面	R^2
简单立方结构	100，110，111，200，210，211，220，300，221，310，311…	1，2，3，4，5，6，8，9，10，11…
体心立方结构	110，200，211，220，310，222，321，400，411，330…	2，4，6，8，10，12，14，16，18…
面心立方结构	111，200，220，311，222，400，331，420…	3，4，8，11，12，16，19，20
金刚石立方结构	111，220，311，400，331，422	3，8，11，16，19，24…

一般而言，对面心立方晶体，第 $3n+1$ 与 $3n+2$（其中 n 为整数）环相近，但第 $3n$ 与 $3n+1$ 环较远，而体心立方晶体各圆环间距离相差不大，因此两者比较容易辨别。

在准确指数化的基础上即可由立方晶体晶面间距公式计算晶体结构的晶格常数。

（2）密排六方结构

对于理想的HCP结构，轴比 $c/a=1.633$，此时 $R(100):R(002):R(101)=1:1.06:1.13$，故接近中心斑点的三环间距离很近。此外，对于 $l=0$ 的衍射环，常常出现 R^2 比为1:3的情况，也是此类晶体衍射花样的特征。

（3）六方及正方结构

与HCP结构类似，R^2 比没有明显的规律可循，且与轴比 c/a 密切相关。此时，我们有：

$$R^2\propto\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4}{3}\frac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}\quad（六方结构）$$

和：

$$R^2\propto\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}\quad（正方结构）$$

通过Hull-Davey作图法首先找出 c/a 值将十分有助于花样的指数化。

2.3 超点阵斑点的标定

有些在较高温度下能保持无序的固溶体（不排除短程有序），当其成分接近一定的原子比、且温度下降到某一临界温度以下时，就可能转变为长程有序结构，通常称为超点阵或超结构。如 $Cu_{0.75}Au_{0.25}$ 合金，在冷却到一定温度以下时，原来呈随机分布的置换型无序面心立方结构变成了金占据立

方晶胞的顶角上，而铜占据面心位置，成为 Cu_3AuI（$L1_2$）型超点阵结构，如图 10.2-11 所示。而无序的 CuZn 体心立方结构在有序化以后，铜原子和锌原子可以分别占据体心立方的顶角和体心位置（B2 结构）。

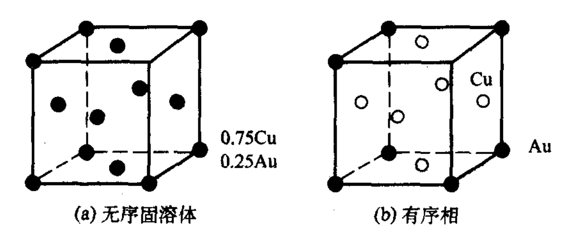


图 10.2-11　Cu_3Au 合金中原子的位置

有序化的结果，是在衍射花样中出现了超点阵斑点。以 Cu_3AuI 型超点阵为例，图中（a）为呈无序结构的面心立方，当 h、k、l 有奇偶时，结构因子 $F=0$，产生消光。但发生有序化以后，见图中（b），当 h、k、l 有奇偶时，结构因子 $F=f_{Au}-f_{Cu}\neq 0$，即不产生消光。因而在原来面心立方点阵产生消光的衍射斑点位置，出现了额外的超点阵衍射斑点。

由于这些额外斑点的出现，使得面心立方有序固溶体的衍射花样看起来很像简单立方晶体的花样一样。但是，根据结构因子的计算结果，超点阵斑点的衍射强度比较低。而那些 h，k，l 全奇全偶的斑点，$F=4f_{平均}$（$f_{平均}=0.75f_{Cu}+0.25f_{Au}$）

2.4　孪晶斑点的标定

晶体在凝固、相变等生长过程中吸收额外的能量或由于机械形变均可导致生成孪晶。孪晶是指按一定取向关系相邻排列的两个（或多个）晶体，可以利用一个对称操作使其中的一个晶体与另一个晶体重复。由绕某一点阵方向的旋转对称操作形成的孪晶结构称为旋转孪晶；由通过某一点阵平面的镜面反映对称操作形成的孪晶结构称为反映孪晶；有孪晶取向关系的两个晶体在一个局部区域重复出现时称为多重孪晶。孪晶的特性可以用孪生面和孪生方向来描述，两者合称为孪晶系统。孪生面的法线称为孪晶轴。图 10.2-12 为面心立方晶体基体（$1\bar{1}0$）面上的原子排列，基体的（111）面为孪晶面。若以孪晶面为镜面，则基体和孪晶的阵点以孪晶面作镜面反映。若以孪晶面的法线为轴，把图中下方基体旋转 180°也能得到孪晶的点阵。既然在正空间中孪晶和基体存在一定的对称关系，则在倒易空间中孪晶和基体也应存在这种对称关系，只是在正空间中的面与面之间的对称关系应转换成倒易阵点之间的对称关系。所以，其衍射花样应是两套不同晶带单晶衍射斑点的叠加，而这两套斑点的相对位向势必反映基体与孪晶之间存在着的对称取向关系。

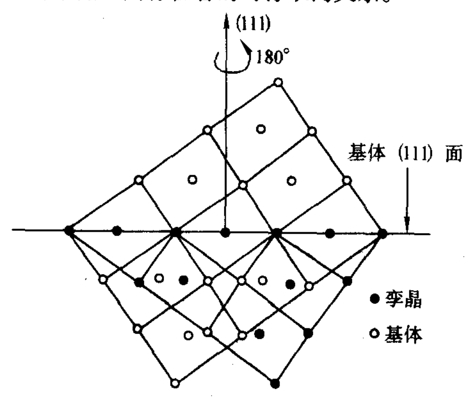


图 10.2-12　晶体中基体和孪晶的对称关系

最简单的情况是，电子束 B 平行于孪晶面，例如 $B=[110]_M$，所得到的花样如图 10.2-13 所示。两套斑点呈明显对称性，并与实际点阵的对应关系完全一致。如果将基体的斑点以孪晶面（111）作镜面反映，即与孪晶斑点重合。如果以 g_{111}（即［111］）为轴旋转 180°，两套斑点也将重合。

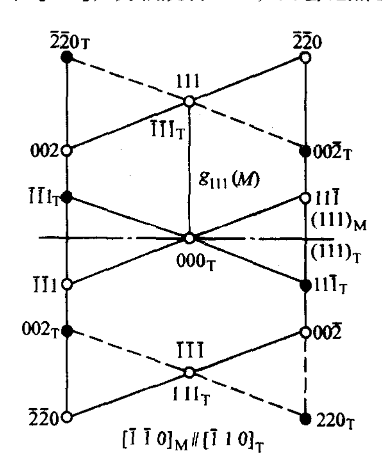


图 10.2-13　面心立方晶体（111）孪晶的衍射花样

如果入射电子束和孪晶面不平行，得到的衍射花样就不能直观地反映出孪晶和基体间取向的对称性，此时可先标定出基体的衍射花样，然后根据矩阵代数导出结果，求出孪晶斑点的指数。

对体心立方晶体可采用下列公式计算

$$
\begin{aligned}
h' &= -h + 1/3p(ph+qk+rl)\\
k' &= -k + 1/3q(ph+qk+rl)\\
l' &= -l + 1/3r(ph+qk+rl)
\end{aligned}
\qquad (10.2\text{-}12)
$$

其中（pqr）为孪晶面，体心立方结构的孪晶面是{112}，共 12 个。（hkl）是基体的晶面，（$h'k'l'$）是与（hkl）存在孪晶取向关系的孪晶晶面。例如孪晶面（pqr）=（$\bar{1}12$），将产生孪晶的晶面（hkl）=（$2\bar{2}2$），代入上式得（$h'k'l'$），即（hkl）面发生孪晶转变后，其位置和基体的（$\bar{2}2\bar{2}$）重合。

对于面心立方晶体，其计算公式为

$$
\begin{aligned}
h' &= -h + 2/3p(ph+qk+rl)\\
k' &= -k + 2/3q(ph+qk+rl)\\
l' &= -l + 2/3r(ph+qk+rl)
\end{aligned}
\qquad (10.2\text{-}13)
$$

3　菊池线衍射分析

当电子束穿透比较完整的晶体，沿入射方向的厚度比较合适（1 000 Å，或为最大可穿透样品厚度的二分之一）的样品时，在衍射图中会出现一些平行的明暗不一的线状图形，这就是菊池线。菊池线呈明暗线对，间距与相应衍射斑点与中心斑点的间距相同；可与衍射斑点同时出现，也可以单独出现；

菊池线是晶体结构的一种重要衍射信息，利用菊池线可以：

1）用来精确测定晶体取向；

2）用来测定偏离矢量 s；

3）用来测定电子波长、加速电压。

3.1　菊池线的产生原因

电子束入射到样品中，电子与晶体原子作非弹性碰撞，发生非弹性不相干散射，这些被散射的电子随后入射到一定晶面时，当满足布拉格方程时，便会发生布拉格衍射；这些非弹性散射电子的能量损失很小，只有几十电子伏特，与入



射电子的能量相比变化不大，因此可以认为波长基本不变，所以这种经过非弹性散射的电子与入射波满足同样的衍射条件。

如图 10.2-14 所示，电子在晶体中 P 点作非弹性碰撞，而生成一个以 P 为中心的球面波，散射几率随散射角的增加而单调下降。衍射图形中的背景电子强度即主要由非弹性散射电子而来。P 点发出的 PQ 和 PR 散射波在 hkl 面发生衍射，强度较大的散射角较小的 PQ 散射波被衍射到 QQ' 方向，在底片上 Q' 位置的背底增强较大，R' 处背底下降较多；强度较小的 PR 散射波衍射到 RR' 方向，相应的 Q' 处背底下降较小，R' 处背底增强不多（图 10.2-14a）。两项合成的结果则是，背底强度沿 PR 方向增加，沿 PQ 方向减小（图 10.2-14b）。

考虑到所有非弹性电子相对于（hkl）晶面产生的所有可能衍射方向，获得和失去电子的方向就构成两个具有 $(90°-\theta)$ 半顶角的射线锥。由于电子衍射的角度 θ 很小，射线锥与距离晶体较远的底片形成的两条双曲线近似为直线，形成一对菊池衍射线（图 10.2-14c）。背底增强的线在衍射图中是亮线，背底减弱的线在衍射图中是暗线；晶体中许多晶面均能产生类似的衍射线对，就形成了由明暗衍射线对形成的菊池衍射图。图 10.2-15 和图 10.2-16 分别是体心立方和面心立方的菊池图。

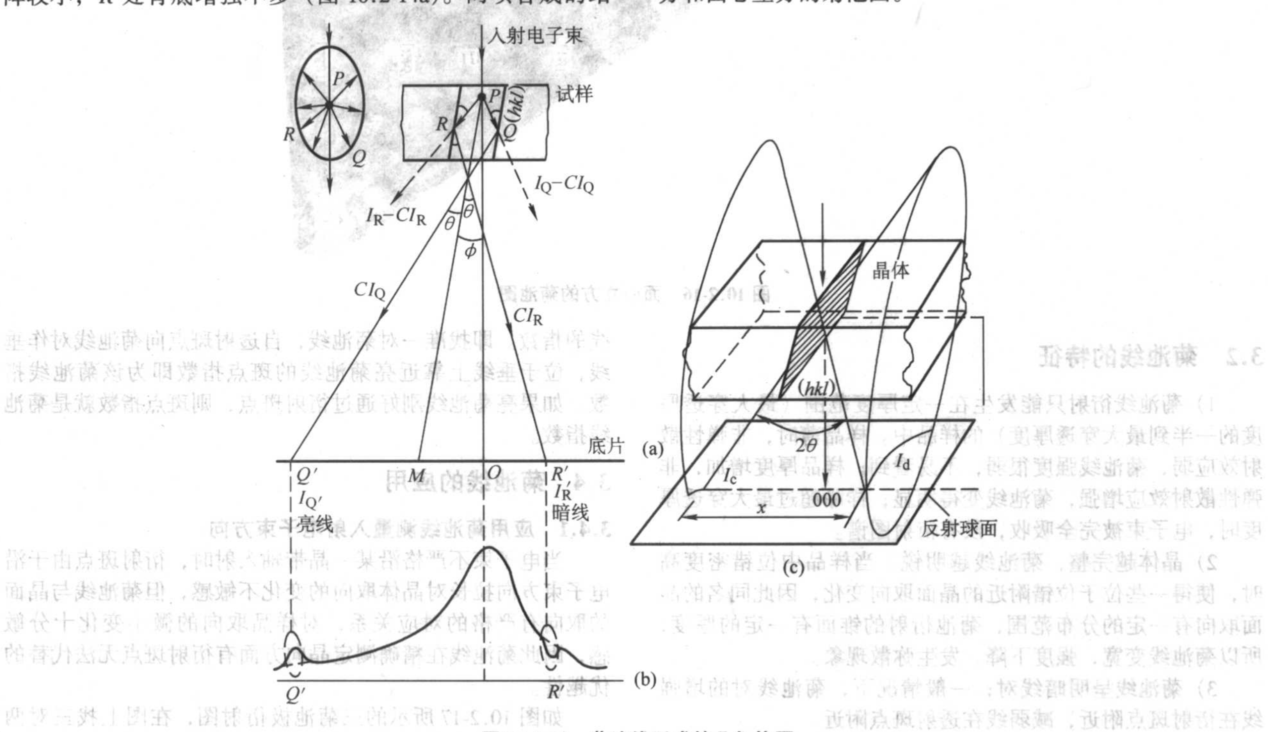


图 10.2-14　菊池线形成的几何构图

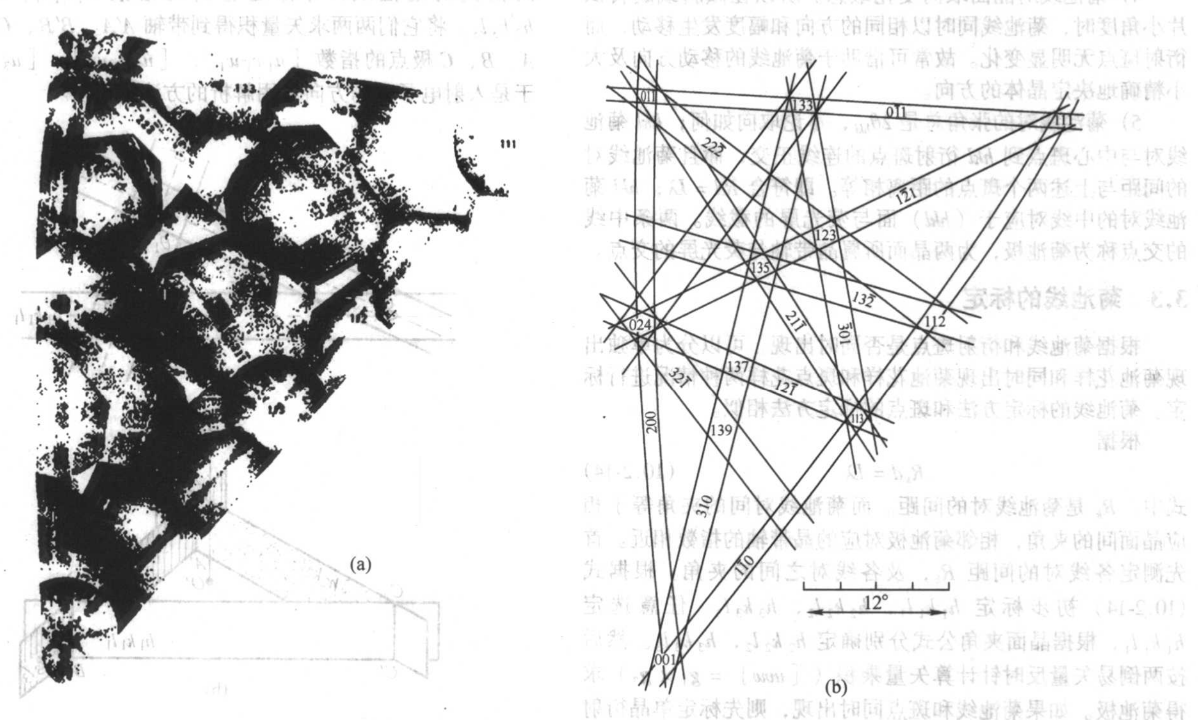


图 10.2-15　体心立方的菊池图

图 10.2-16　面心立方的菊池图

3.2　菊池线的特征

1）菊池线衍射只能发生在一定厚度范围（最大穿透厚度的一半到最大穿透厚度）的样品中。样品薄时，非弹性散射效应弱，菊池线强度很弱，不易看到；样品厚度增加，非弹性散射效应增强，菊池线变得明显；样品超过最大穿透厚度时，电子束被完全吸收，没有衍射图谱。

2）晶体越完整，菊池线越明锐。当样品中位错密度高时，使得一些位于位错附近的晶面取向变化，因此同名的晶面取向有一定的分布范围，菊池衍射的锥面有一定的厚度，所以菊池线变宽，强度下降，发生弥散现象。

3）菊池线呈明暗线对；一般情况下，菊池线对的增强线在衍射斑点附近，减弱线在透射斑点附近。

4）菊池线对晶面取向变化敏感。所以在倾斜或旋转试片小角度时，菊池线同时以相同的方向和幅度发生移动，而衍射斑点无明显变化。故常可借助于菊池线的移动方向及大小精确地决定晶体的方向。

5）菊池线对的张角总是 $2\theta_{hkl}$，不论取向如何；hkl 菊池线对与中心斑点到 hkl 衍射斑点的连线正交，而且菊池线对的间距与上述两个斑点的距离相等。即符合 $Rd = L\lambda$；hkl 菊池线对的中线对应于（hkl）面与荧光屏的截线。两条中线的交点称为菊池极，为两晶面所属晶带轴与荧光屏的交点。

3.3　菊池线的标定

根据菊池线和衍射斑点是否同时出现，可以分为单独出现菊池花样和同时出现菊池花样和斑点花样两种情况进行标定。菊池线的标定方法和斑点的标定方法相似。

根据

$$R_k d = L\lambda \qquad (10.2\text{-}14)$$

式中，R_k 是菊池线对的间距。而菊池线对间的夹角等于相应晶面间的夹角，相邻菊池极对应的晶带轴的指数相近。首先测定各线对的间距 R_k，及各线对之间的夹角。根据式(10.2-14）初步标定 $h_1k_1l_1$，$h_2k_2l_2$，$h_3k_3l_3$。任意选定 $h_1k_1l_1$，根据晶面夹角公式分别确定 $h_2k_2l_2$，$h_3k_3l_3$。然后按两倒易矢量反时针计算矢量乘积（$[uvw] = \boldsymbol{g}_1 \times \boldsymbol{g}_2$）求得菊池极。如果菊池线和斑点同时出现，则先标定单晶衍射斑点的指数，然后根据菊池线与它们的相对位置，确定菊池线的指数。即找准一对菊池线，自透射斑点向菊池线对作垂线，位于垂线上靠近亮菊池线的斑点指数即为该菊池线指数。如果亮菊池线刚好通过衍射斑点，则斑点指数就是菊池线指数。

3.4　菊池线的应用

3.4.1　应用菊池线测量入射电子束方向

当电子束不严格沿某一晶带轴入射时，衍射斑点由于沿电子束方向拉长对晶体取向的变化不敏感，但菊池线与晶面的取向有严格的对应关系，对样品取向的微小变化十分敏感，因此菊池线在精确测定晶向方面有衍射斑点无法代替的优越性。

如图 10.2-17 所示的三菊池极衍射图，在图上找三对两两相交的菊池线，并标定它们的指数 $h_1k_1l_1$，$h_2k_2l_2$，$h_3k_3l_3$。将它们两两求矢量积得到带轴 $A'A$、$B'B$、$C'C$，即 A、B、C 极点的指数 $[u_1v_1w_1]$、$[u_2v_2w_2]$、$[u_3v_3w_3]$，于是入射电子束的方向可用解析的方法解出。

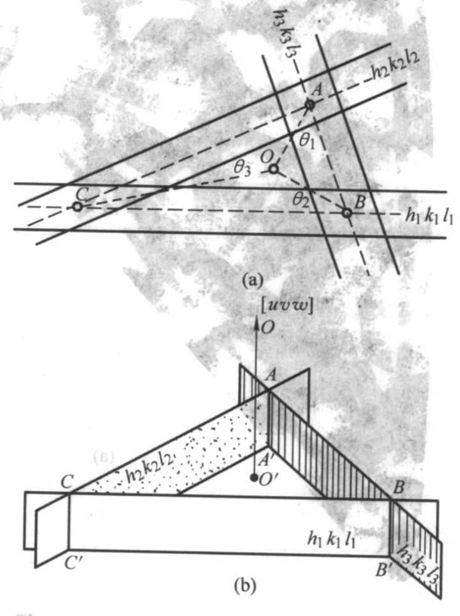


图 10.2-17　三菊池极衍射图

测量衍射图中 OA、OB、OC 的长度，相机长度为 L，入射电子束的方向为 $[uvw]$，对立方晶系有：

$$\cos\theta_1 = (uu_1 + vv_1 + ww_1)/[(u^2+v^2+w^2)^{1/2}(u_1^2+v_1^2+w_1^2)^{1/2}]$$
$$\cos\theta_2 = (uu_2 + vv_2 + ww_2)/[(u^2+v^2+w^2)^{1/2}(u_2^2+v_2^2+w_2^2)^{1/2}]$$
$$\cos\theta_3 = (uu_3 + vv_3 + ww_3)/[(u^2+v^2+w^2)^{1/2}(u_3^2+v_3^2+w_3^2)^{1/2}] \quad (10.2\text{-}15)$$

将 A、B、C 极点的指数和 θ_1、θ_2、θ_3 的值代入就可求得 $[uvw]$。

对于其他晶系有：

$$\cos\theta_1 = \frac{1}{r_{uvw} r_{u_1v_1w_1}} (u \quad v \quad w) \begin{pmatrix} a\cdot a & a\cdot b & a\cdot c \\ a\cdot b & b\cdot b & b\cdot c \\ a\cdot c & b\cdot c & c\cdot c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u_1 \\ v_1 \\ w_1 \end{pmatrix}$$

$$r_{uvw} = (u \quad v \quad w) \begin{pmatrix} a\cdot a & a\cdot b & a\cdot c \\ a\cdot b & b\cdot b & b\cdot c \\ a\cdot c & b\cdot c & c\cdot c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix} \quad (10.2\text{-}16)$$

3.4.2 偏离参量 s 的测定

定义当菊池线通过对应的衍射斑点时，$s=0$；当菊池线在对应的衍射斑点外面时，$s>0$；反之则 $s<0$。

根据图 10.2-18，在底片测量菊池线亮线至相应衍射斑点之间的距离 a，我们有：

$$\delta\theta = s/|g| = a/L$$

所以：

$$s = a|g|/L \quad (10.2\text{-}17)$$

而

$$|g| = 1/d_{hkl} \quad (10.2\text{-}18)$$

因此，只要标定了菊池线的指数 hkl 和测得 a 值，即可求得 s 值。

3.4.3 利用菊池线校正电子束波长

根据式（10.2-14）可知，$R_k d = L\lambda$，要求出 λ 需要知道 L。如图 10.2-19，对某一菊池线可以确定其指数 hkl，及它与另两个菊池线对相交得出极点 A $[u_1v_1w_1]$、B $[u_2v_2w_2]$，并可计算出它们之间的交角 Φ。从图中量出它们的距离 D，那么菊池图上一单位长度相当于 Φ/D，所以菊池线对所张的角度 2θ 等于 (Φ/D) R_K，于是有：

$$2\theta = (\Phi/D)R_K = \lambda/d_{hkl}$$

所以：

$$L = (\Phi/D)$$
$$\lambda = (\Phi/D)R_K d_{hkl} \quad (10.2\text{-}19)$$

D 和 R_K 可以从底片上测量出，d_{hkl} 可由晶体结构计算得到，所以入射电子束的波长可以通过上式计算出来。

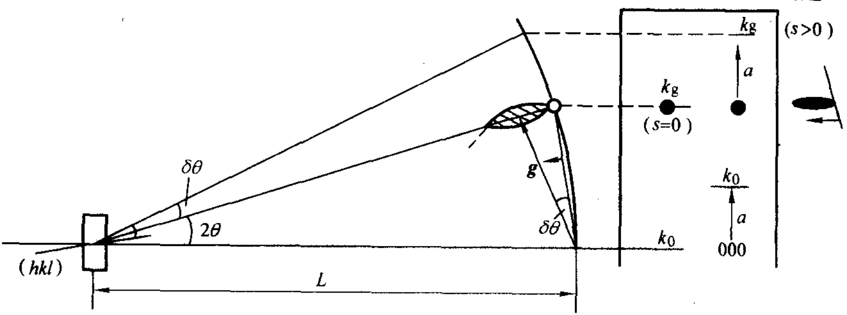


图 10.2-18　偏离矢量的测定示意图

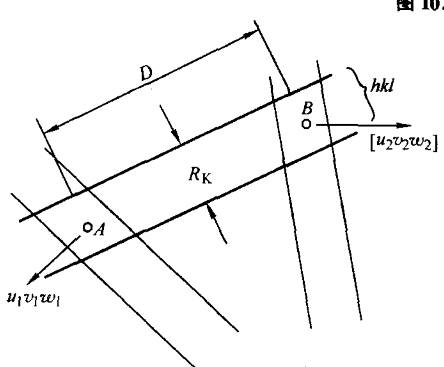


图 10.2-19　利用菊池线测定电子束波长示意图

4 会聚束电子衍射

会聚束电子衍射（Convergent Beam Electron Diffraction，CBED）是指用尺寸很小（其范围可小至 2 nm）且收敛的（锥型）电子束聚焦于样品，在背焦面上形成透射和衍射圆盘；因衍射圆盘含有强度分布，可获得三维空间的晶体结构资料，因而被广泛应用于微米和亚微米区域的相鉴定。而传统的选区衍射所能分析的最小区域约为 0.5 μm，只能提供晶体二维空间的资料。CBED 的发展使电子衍射远优于 X 光和中子衍射，在某些情形下更是唯一可利用的衍射法。CBED 目前已成为材料科学常用的技术，经常用在小晶粒及析出物等的研究上。利用 CBED 图形可鉴定高对称极轴、测定晶体的衍射群、点群、布拉菲晶格、空间群、晶格参数、样品厚度等等。

4.1 CBED 图的形成

CBED 只有在分析电子显微镜（AEM）或专用型 STEM 上才能做得到，老式的 TEM 须经改造才能观察 CBED 图形，否则限制很多。在 AEM 中，先调整好图像（包括焦距、像差、同心轴位置等），抽出物镜光阑（及选区光阑），调节聚光镜的电流将电子束聚至最小，转至衍射形式，即得 CBED 图形。此时改变聚光镜的孔径，即通过调节入射电子束的锥角，则可分别得到 Kossel（圆盘重叠）或 K-M 图形，见图 10.2-20。若图形不在晶带轴位置（电子束不平行于晶带轴），可利用菊池线倾斜试片至沿晶带轴对称入射位置，并检查图像焦距及聚光镜是否仍聚成最小点。另外，CBED 图形可用调整相机长度来放大或缩小。利用 STEM 进行 CBED 的好处是电子束尺寸较小、会聚角较大。可以想像，由于微区内电子束的强烈照射，将导致样品的污染。不过随着电子显微镜在电子光学系统与真空系统上的改进，样品的污染情况已经得到很大改善。

4.2 CBED 图

CBED 图中衍射束的位置可用爱瓦尔德球几何来描述，如图 10.2-21 所示的倒晶点阵及爱瓦尔德球体，在第零阶劳厄区（Zero Order Laue Zone，ZOLZ），爱瓦尔德球体与倒易点阵相交，得到呈圆盘的电子衍射花样。当球体向上弯曲时，ZOLZ 衍射点不再与之相交，而高层劳厄区（High Order Laue Zone，HOLZ）开始和球体作用，第一个与球体相交之上层称为一阶劳厄区（First Order Laue Zone，FOLZ）。爱瓦尔德球体与 HOLZ 层相交后，在 CBED 图形中产生环形排列衍射点。

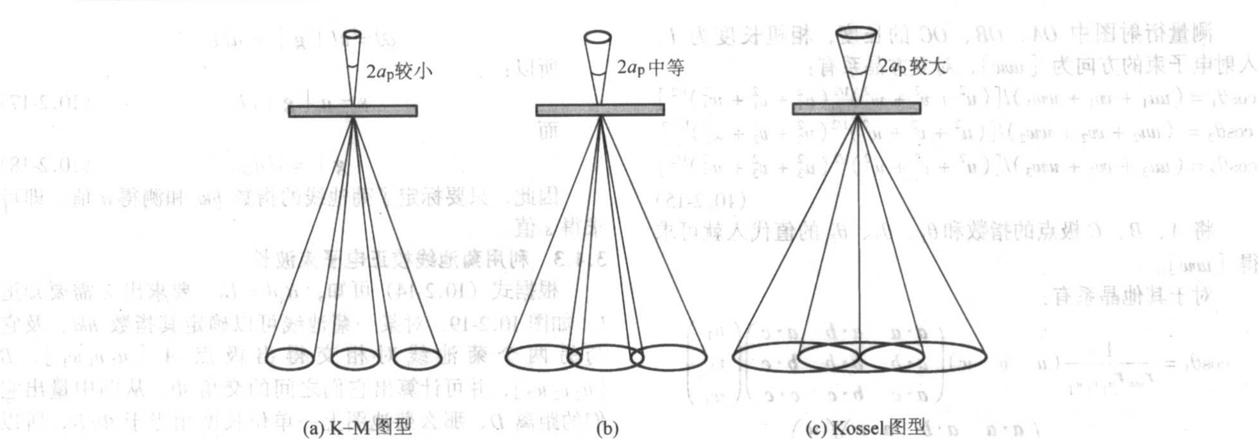


图 10.2-20　CBED 图形成示意图和束会聚度对盘直径的影响

此环之半径是电子波长、相交衍射点的倒易矢量以及电镜相机长度三者的函数。图 10.2-22 表示出 CBED 图形中 ZOLZ 和 HOLZ 衍射点的分布。其余更高层的劳厄区虽然也可与球体交叉，但由于在较上层的地方发生弱散射，这些衍射点强度通常较弱而无法见到。HOLZ 环代表较上面之劳厄层在倒易点阵中的位置，因此通过测量 HOLZ 半径可以得出晶体在电子入射方向的点阵参数。

在零阶劳厄带（ZOLZ）的 CBED 图（如见图 10.2-23a）中，衍射盘的分布和常规的选区衍射花样的分布是相同的，也是呈周期性规律排列，利用衍射盘的间距和角度关系，遵循选区衍射斑点的标定方法（及公式），可以同样分析出样品的晶体结构。此外，利用零阶劳厄带中特有的信息，还可以用来测量厚度和对称性（如图 10.2-23a 中的镜面对称特征）。

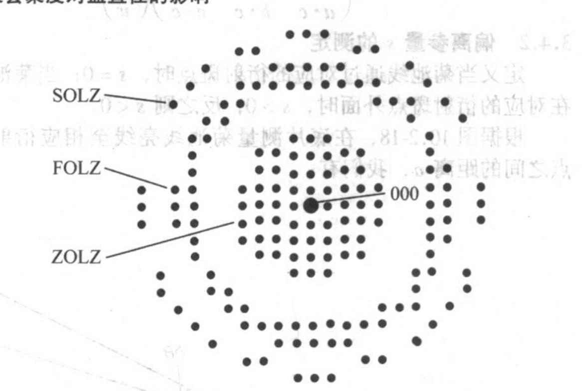


图 10.2-22　CBED 图，显示零阶（ZOLZ）、一阶（FOLZ）和二阶（SOLZ）劳厄带

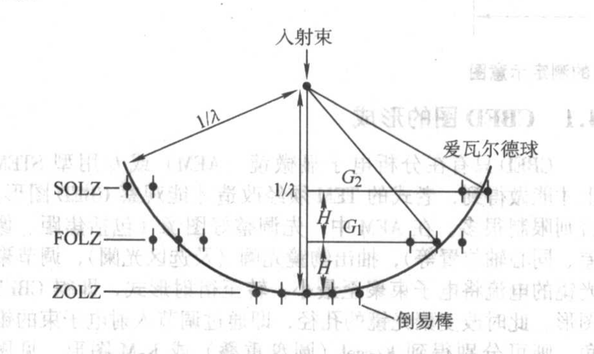


图 10.2-21　CBED 图形成的爱瓦尔德构图

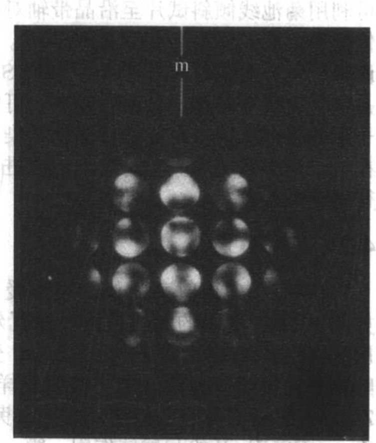
在高阶劳厄带（HOLZ）CBED 衍射图（如见图 10.2-23（b））中，单幅 HOLZ 的 CBED 图就包含有倒易点阵的三维信息，为常规的选取衍射图所没有。HOLZ 环的直径给出了样品中垂直于电子束的晶面间距信息，可用于测定晶体的三维点阵常数。HOLZ 盘的标定方法和高阶衍射斑点的标定方法一样。

4.3　CBED 图的应用

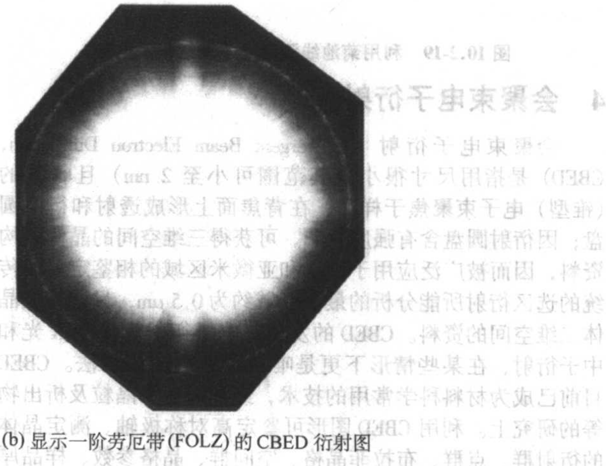
4.3.1　平行于电子束方向的晶面间距的测定

由图 10.2-21 中所示的几何关系可求得一阶劳厄区 FOLZ 半径 G_1 和二阶劳厄区 SOLZ 半径 G_2 分别为：

$$G_1 = (2KH_1)^{1/2} \tag{10.2-20}$$



(a) 显示零阶劳厄带 (ZOLZ) 的 CBED 衍射图



(b) 显示一阶劳厄带 (FOLZ) 的 CBED 衍射图

图 10.2-23　CBED 衍射图



$$G_2 = (2KH_2)^{1/2} \qquad (10.2\text{-}21)$$

式中，$K=1\lambda$。如 H 方向的密勒指数已知，通过测量值即可得知倒易点阵的间距 H，因此可算出晶体平行于电子束方向的晶面间距。假设电子束方向为 uvw，则：

1）对面心立方晶体

$$H_{uvw} = \frac{p}{a_0(u^2+v^2+w^2)^{1/2}} \qquad (10.2\text{-}22)$$

式中，a_0 是晶格常数，p 值为整数；如 $u+v+w$ 是奇数，则 $p=1$；如 $u+v+w$ 是偶数，则 $p=2$。

2）对体心立方晶体

如 u，v，w 全为奇数，$p=2$，否则 $p=1$。以上这些条件已考虑引起系统性消光的结构因子效应。

3）一般晶系中，如果没有消去的 HOLZ 层（$p=1$），并且有正交晶轴如立方晶系、正方晶系、斜方晶系的晶格参数 a、b、c，则在晶带为 $u\ v\ w$ 方向时：

$$H = \frac{1}{(a^2u^2+b^2v^2+c^2w^2)^{1/2}} \qquad (10.2\text{-}23)$$

同样，对六方晶系：

$$H = \frac{1}{[a^2(u^2+v^2-uv)+c^2w^2]^{1/2}} \qquad (10.2\text{-}24)$$

这里 uvw 是 4 指数的密勒-布拉菲系统中的晶向指数。

4.3.2　晶体点群及空间群的确定

利用 CBED 图形分析测定点群、空间群有四个步骤。第一步是通过分析一连串晶带轴 CBED 图形的对称定出投影衍射群、衍射群及晶体点群。对于对称测定最有帮助的晶带轴是具有最高对称最低指数的晶带轴，如立方晶体的 <001>、<011>、<111> 等晶带轴，不仅拥有立方晶结构最高的对称，并且这些晶带轴合起来的对称不可能属于任何其他单位晶胞。

每一晶带轴的 CBED 图形可以观察到四种不同的对称，这些对称包括透射束的二维空间对称、全图形的二维对称、透射束全部的三维对称以及全图形的全部三维对称。CBED 图形分析首先要做的是决定零阶劳厄区的二维对称，从而定出该方位投影衍射群，这是用来测定零层劳厄区衍射点互相之间的对称和零层劳厄区衍射点对图形中心之对称。这些衍射点内的扩散强度对称也必须加以考虑，因其包含在只去掉倒转操作步骤的十个二维投影衍射群中，每一投影衍射群内会有数个可能的衍射群。表 10.2-6 列出衍射群、投影衍射群及相对应的对称，包括明场、全图形、暗场、± G 等对称。表中明场对称是指透射束二维空间对称（包括 HOLZ 线）；全图形对称是全部图形的二维空间对称（包括 HOLZ 衍射点和 HOLZ 菊池线）与零层图形本身的对称。

第二个要分析 CBED 图形为其全图形的二维对称。把全图形对称和明场对称的结果并在一起，就可定出衍射群（第一列）。每一投影衍射群内可允许有一些不同的衍射群，如表中第一行所示，这些群都放在一起，每一群最后面是投影衍射群（第八列）。当图形中只有二维信息明显时（例如穿透圆盘看不到 HOLZ 线），就必须把投影衍射群当作这个图形允许的衍射群。对晶体中每一个最高对称方位都作如上的分析，当每一方位可能的衍射群都定出后，晶体点群就可从表 10.2-7 求得。表中有 31 个衍射群和 32 个晶体点群，衍射群与特定的点群相一致的，以“X”在表中适当的行列位置表示。就每一方位与衍射群而言，可能有一个或一个以上的晶体点群，全部的衍射群都对应到的那一个晶体点群，才是晶体真正的晶体点群。某些情形下无法求得单独一个点群，这时分析图形的 HOLZ 环可以决定正确答案。在最高对称方位测量 HOLZ 环的直径可以测定电子束方向的倒易点阵间距，从而求出晶格常数。将此项结果与从零层劳厄区求得的晶格常数相结合，就能定出单位晶胞的类型。如分析立方晶体与正方晶体之［001］方位，将显现出晶体 c 轴不同的晶格间距，也就是说立方晶体在［001］射束方向的晶格间距与由第零层图形求得之晶格间距是相同的，然而正方晶体 c 轴的晶格间距与从第零层得到的晶格间距是不同的，将该晶格所允许或要求的对称考虑在内，则可推断此特定的晶体点群。

表 10.2-6　CBED 图的对称性与衍射群之间的关系

衍射群	明场	全图	暗场		± G		投影衍射群
			一般	特殊	一般	特殊	
1	1	1	1	none	1	none	$1R$
1_R	2	1	2	none	1	none	
2	2	2	1	none	2	none	21_R
2_R	1	1	1	none	2_R	none	
21_R	2	2	2	none	21_R	none	
m_R	m	1	1	m	1	m_R	$m1_R$
m	m	m	1	m	1	m	
$m1_R$	2mm	m	2	2mm	1	$m1_R$	
$2m_Rm_R$	2mm	2	1	m	2	—	$2mm1_R$
2mm	2mm	2mm	1	m	2	—	
2_Rmm_R	m	m	1	m	2_R	—	
$2mm1_R$	2mm	2mm	2	2mm	21_R	—	
4	4	4	1	none	2	none	41_R
4_R	4	2	1	none	2	none	
41_R	4	4	2	none	21_R	none	
$4m_Rm_R$	4mm	4	1	m	2	—	$4mm1_R$
4mm	4mm	4mm	1	m	2	—	
4_Rmm_R	4mm	2mm	1	m	2	—	
$4mm1_R$	4mm	4mm	2	2mm	21_R	—	
3	3	3	1	none	1	none	31_R
31_R	6	3	2	none	1	none	

续表 10.2-6

衍射群	明场	全图	暗场		± G		投影衍射群
			一般	特殊	一般	特殊	
$3m_R$	3m	3	1	m	1	m_R	$3m1_R$
3m	3m	3m	1	m	1	m	
$3m1_R$	6mm	3m	2	2mm	1	$m1_R$	
6	6	6	1	none	2	none	61_R
6_R	3	3	1	none	2_R	none	
61_R	6	6	2	none	21_R	none	
$6m_Rm_R$	6mm	6	1	m	2	—	$6mm1_R$
6mm	6mm	6mm	1	m	2	—	
6_Rmm_R	3m	3m	1	m	2_R	—	
$6mm1_R$	6mm	6mm	2	2mm	21_R	—	

表 10.2-7　衍射群与晶体点群之间的关系

衍射群	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2	mmm	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}m2$	6/mmm	23	m3	432	$\bar{4}3m$	m3m
$6mm1_R$																											×					
$3m1_R$																										×						
6mm																									×							
$6m_Rm_R$																								×								
61_R																							×									
31_R																						×										
6																					×											
6_Rmm_R																				×												×
3m																			×												×	
$3m_R$																		×												×		
6_R																	×												×			
3																×												×				
$4mm1_R$															×																	×
4_Rmm_R														×																	×	
4mm													×																			
$4m_Rm_R$												×																		×		
41_R											×																					
4_R										×																						
4									×																							
$2mm1_R$								×							×												×		×			×
2_Rmm_R					×			×			×				×					×			×				×		×			×
2mm							×																			×						
$2m_Rm_R$						×						×		×										×				×		×		
$m1_R$							×						×	×											×	×					×	
m				×			×						×	×					×			×			×	×					×	
m_R			×			×	×		×	×		×	×	×				×			×			×	×	×		×		×	×	
21_R					×														×													
2_R		×			×			×			×				×		×			×			×				×		×			×
2			×															×														
1_R				×															×													
1	×		×	×		×	×		×	×		×	×	×		×		×	×		×	×		×	×	×		×		×	×	
点群	1	$\bar{1}$	2	m	2/m	222	mm2	mmm	4	$\bar{4}$	4/m	422	4mm	$\bar{4}2m$	4/mmm	3	$\bar{3}$	32	3m	$\bar{3}m$	6	$\bar{6}$	6/m	622	6mm	$\bar{6}m2$	6/mmm	23	m3	432	$\bar{4}3m$	m3m



分析的第二步是决定晶体的晶格类型，即决定晶胞是简单、体心、面心还是底心。具体的做法是标定出 HOLZ 环的衍射点的指数，然后看 HOLZ 跟 ZOLZ 是怎么重叠的。把 HOLZ 图形重叠到零层图形，可以决定层与层间的堆积方式，若 HOLZ 直接跟 ZOLZ 重叠，则结构为简单立方，晶格堆积方式是一个原子接在一个原子之上。如果 HOLZ 不直接跟零层重合，则结构是非原始型。此时就要精确定出零层图形的指数是否是从 HOLZ 投影至 ZOLZ 而与 ZOLZ 重叠的图形来决定晶格类型。例如，标定为体心倒易点阵的图形对应于正空间的面心立方，反之亦然。

确定出晶体点群和晶格类型后，则只有几个空间群是可能的。CBED 分析的第三步是分析每一可能的空间群有哪些一次衍射消光点，并由此求证特定的空间群。这些一次衍射消光点表示有一个滑移面平行于射束方向或是有螺旋轴垂直于射束方向，为了要确定是否这两者的对称元素都存在，或只有其中之一存在，必须作“动力学消光”（G-M 线）方位对极轴内的明场镜面的分析。当在每个方位的对称元素（即滑移面和螺旋轴）都确定后，空间群可借助于“国际晶体学表”以及消光规则来定出。

CBED 分析的最后一步是测定晶格常数。如前节所述，相当精确的晶格常数测量（约 2%）在作零阶劳厄带衍射斑点和测量 HOLZ 环时就可达到。然而，穿透圆盘的 HOLZ 线位置对晶格参数的改变极为敏感，所以用不同晶格常数作 HOLZ 线位置的模拟计算，可以获得更精确至小数点下一位的结果（约 0.2%），若某一晶格常数所产生的计算结果跟实验观察到的 HOLZ 线位置最相符，则此晶格常数可以确定为该晶体的晶格常数。

5 低能电子衍射

低能电子衍射是一种研究表面晶体结构的技术，它利用能量单一的低能电子束照射晶体表面进行测量，其衍射原理和 X 光衍射完全一样。通常利用 10 ~ 500 eV 能量的电子入射，通过弹性背散射电子波的相互干涉产生衍射花样。由于样品物质与电子的强烈相互作用，常常使参与衍射的样品体积只是表面一个原子层；即使是稍高能量（≥100 eV）的电子，也限于大约 2 ~ 3 层原子，分别以二维的方式参与衍射，仍不足以构成真正的三维衍射，只是使花样复杂一些而已。低能电子衍射的这个重要特点，使它成为固体表面结构分析的极为有效的工具，如确定表面结晶学及微观结构，鉴定表面相（吸附，偏析，结构重组），分析表面的动态过程。

低能电子衍射分析对样品的表面状态要求很高。据估计，在 1.3×10^{-4} Pa 真空条件下，只需一秒钟表面吸附层即可达到一个原子单层；真空度为 1.3×10^{-7} Pa 时，以原子单层覆盖表面约需 1 000 s 左右。为此，低能电子衍射装置必须采用无油真空系统，以离子泵、升华泵等抽气并辅以 250℃左右烘烤，把真空度提高到 1.3×10^{-8} Pa 数量级。样品表面用离子轰击净化，并以液氮冷却以防止污染。

最理想的表面准备方法是在真空下解理。解理能暴露尚未受到环境气体污染的内部表面。

5.1 二维点阵的衍射

考虑一个由散射质点构成的一维周期性点列（间距为 a），波长为 λ 的电子波垂直入射，如图 10.2-24 所示。简单的分析可知，在与入射反方向交成 ϕ 角的背散射方向上，将得到相互加强的散射波：

$$a\sin\phi = h\lambda \qquad (10.2\text{-}25)$$

式中，h 为整数。如果考虑二维的情况，平移矢量分别为 a 和 b，则衍射条件还需满足另一条件：

$$\sin\phi' = k\lambda \qquad (10.2\text{-}26)$$

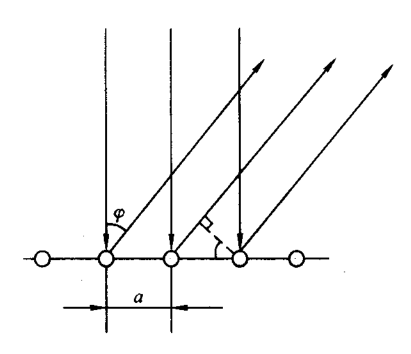


图 10.2-24 入射束垂直一维周期结构时的衍射

此时，衍射方向即为以入射反方向为轴，半顶角为 ϕ 和 ϕ' 的两个圆锥面的交线，这就是熟知的二维劳厄条件。

同样，可以用倒易点阵和爱瓦尔德球作图法处理二维点阵的衍射问题。对于图 10.2-25a 所示点阵常数为 a 和 b 的二维点阵而言，定义一个相应的倒易点阵图 10.2-25b，其点阵常数为 a^* 和 b^*，满足如下关系：

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = 1$$
$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a} = 0 \qquad (10.2\text{-}27)$$
$$\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}/A,\ \boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{a}/A$$

式中，$A = \boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}$ 是二维点阵的“单胞”面积。显然，在这个倒易点阵中，倒易矢量 $\boldsymbol{g}_{hk}$ 垂直于（hk）点列，且

$$|\boldsymbol{g}_{hk}| = 1/d_{hk} \qquad (10.2\text{-}28)$$

其中 d_{hk} 为（hk）点列间距。

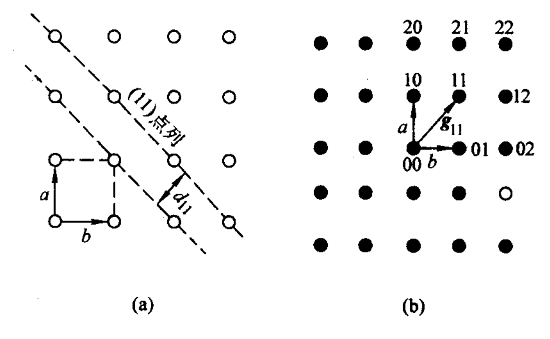


图 10.2-25 二维正点阵及其倒易点阵

对于单个原子层的二维点阵，其厚度仅为晶体内此原子平面的间距（例如在简单立方情况下，(001) 原子层的厚度为 c），所以它的每一个倒易阵点 hk 均在原子层平面的法线方向上扩展为很长的倒易杆。对于低能电子衍射，入射波的波长约为 $\lambda = 0.05 \sim 0.5$ nm，与固体内原子间距离为同一数量级。所以在爱瓦尔德球作图法（图 10.2-26）中，球的半径 k（$=1/\lambda$）也与 g 相差不大。倒易杆将与球面相交两点 A 与 A'。在背散射方向上衍射波的波矢量 k' 如图所示，显然，由于：

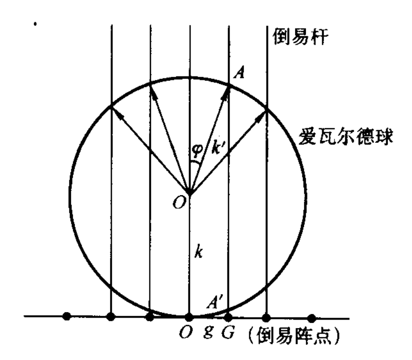


图 10.2-26 二维点阵衍射的爱瓦尔德图



$$k' \sin\phi = g$$

即

$$1/\lambda \sin\phi = 1/d$$

所以得到：

$$d\sin\phi = \lambda \qquad (10.2\text{-}29)$$

这就是二维点阵衍射的布拉格定律。

如果样品表面存在吸附原子，且呈规则的有序排列，例如图 10.2-27a 所示。若在基体的平移矢量方向上它们的间距为$2a$和$2b$，则倒易平移矢量为$a^*/2$和$b^*/2$，倒易点阵（图 10.2-27b）中将在原有阵点的一半位置上出现超结构阵点，用空心圆点表示。此时与原先“清洁”的表面相比较。衍射花样中也必将出现额外的超结构斑点。

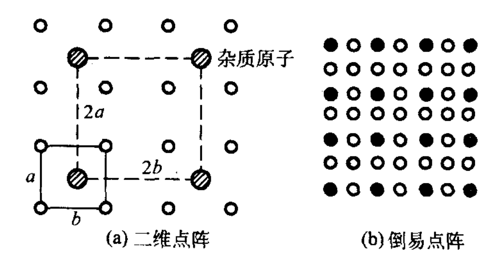


图 10.2-27　表面规则吸附引起的二维衍射超点阵

5.2　衍射花样的观察与记录

图 10.2-28 是常见的一种低能电子衍射装置示意图。从电子枪钨丝发射的热电子，以三级聚焦杯加速、聚焦并准直，照射到样品表面，束斑直径约为 0.4 ~ 1 mm。发散度约 1°。样品处于半球形接收极的中心，两者之间还有三到四个半球形的网状栅极：G_1 与样品同电位（接地），使靶极与 G_1 之间保持为无电场空间，使能量很低的入射和衍射电子束不发生畸变。栅极 G_2 和 G_3 相联并有略大于灯丝（阴极）的负电位，用来排斥损失了部分能量的非弹性散射电子。栅极 G_4 接地，主要起着对接收极的屏蔽作用，减少 G_3 与接收极之间的电容。半球形接收极上涂有荧光粉，并接 5 kV 正电位，对穿过栅极的衍射束（由弹性散射电子组成）起加速作用。增加其能量，使之在接收的荧光面上产生肉眼可见的低能电子衍射花样，可以从靶极后面直接观察或拍照记录。

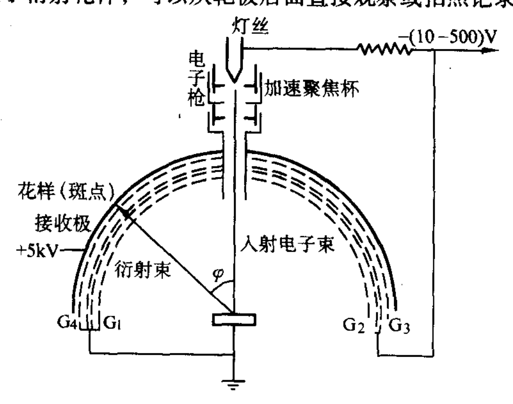


图 10.2-28　电子衍射装置示意图

在低能电子发生衍射以后再被加速，叫做“后加速技术”，它能使原来不易被检测的微弱衍射信息得到加强，得到倒易杆与爱瓦尔德球面交点图形的放大像，而不改变衍射花样的几何特性，方便衍射花样的分析。

5.3　低能电子衍射的应用

和 X 射线衍射三维结构分析一样，低能电子衍射对于二维结构的分析十分重要。目前，它已在材料研究的许多领域中得到了广泛的应用，并发现了一些新的表面现象。

1）晶体的表面原子排列　低能电子衍射分析发现，金属晶体的表面二维结构，并不一定与其整体相一致，也就是说，表面上原子排列的规则未必与内部平行的原子面相同。例如，在一定的温度范围内，某些贵金属（Au、Pt、Pd）等和半导体（如 Si，Ge）的表面二维结构具有稳定的，不同于整体内原子的平移对称性。Si 在 800℃左右退火后．解理的或抛光的（111）表面发生了“改组”，出现所谓“Si（111）-7”超结构；曾经有人认为这可能是由于表面上的一薄层 Fe_5Si_3 的缘故，后来用俄歇电子能谱测量证明表面是“清洁”的，它确实是硅本身的一种特性。另外许多金属，包括 Ni，Cu，W，Al，Cr，Nb，Ta，Fe，Mo，V 等，表面与内层平行晶面的结构相同。

如果表面存在某种程度的长程有序结构，例如有一些大的刻面或规则间隔的台阶，也能成功地利用低能电子衍射加以鉴别。

2）气相沉积表面膜的生长　低能电子衍射对于研究表面膜生长过程是十分合适的，从而可以探索它与基底结构、缺陷和杂质的关系。例如，金属通过蒸发沉积在另一种晶体表面的外延生长，在初始阶段，附着原子排列的二维结构常常与基底的表面结构有关。通常，它们先是处于基底的点阵位置上形成有序排列，其平移矢量是基底点阵间距的整数倍，取决于沉积原子的尺寸、基底点阵常数和化学键性质。只有当覆盖超过一个原子单层或者发生了热激活迁移之后，才出现外延材料本身的结构。

3）氧化膜的形成　表面氧化膜形成是一个复杂的过程，从氧原子吸附开始，通过氧与表面的反应，最后生成三维的氧化物。比如，利用低能电子衍射研究镍表面的氧化过程发现，当镍的（110）面暴露于氧气气氛中，随着表面吸附的氧原子渐渐增多，有五个不同的结构转变阶段，两个阶段之间则为无序的或混合的结构，最终生成 NiO 膜的位向是（100）NiO//（110）Ni。

4）气体吸附和催化　气体吸附是目前低能电子衍射最重要的应用领域。在物理吸附方面，花样显示了吸附层的“二维相变”：“气体”-“液体”-“晶体”，并对许多理论假设所预示的结果进行了验证。关于化学吸附现象，已经用低能电子衍射分析了一百多个系统。虽然在低能电子衍射仪中难以模拟高压等实际环境条件，但已取得了不少重要的结果。例如，几种气体在催化剂表面的组合吸附结构常常比单一气体的吸附复杂得多，这反映了它们之间的相互作用，催化剂对不同气体原子间的结合具有促进的作用。

编写：蔡宏伟（霍尼韦尔（中国）有限公司）



第 3 章　透射电镜（TEM）成像理论与技术

作为一种综合性分析仪器，TEM 同时具备成像、衍射以及成分分析的多种功能，而其最基本的功能就是能够显微成像，即借助于 TEM，我们可以数万倍、数十万倍的放大样品，直接观察到尺度极为微小的样品或样品上微小区域的结构。TEM 使用了电子波作为光源，当电子波与物体产生相互作用时其运动状态会发生变化，只要我们掌握了电子波与物质的相互作用规律，就可以通过检测电子波的强度来研究样品的微观结构。电子与可见光有着不同的运动规律，它们于物质的相互作用遵循不同的法则。因此，对于得到的电子显微像解释并不能简单套用通常人们所熟悉的光学显微术，我们必须研究电子显微镜所特有的成像规律。只有掌握了这些规律，我们才可能从电子显微像上获得正确的物质结构信息，反之，就很可能误读电子显微像，对物质结构做出完全错误的判断。

每一张电子显微像都是由亮度变化的像点构成的，这种变化实际上反映了电子波强度的变化，图像上越亮的地方表示电子到达的数量多、电子波强度大，而暗的地方则表示电子达到的数量少、电子波强度低（底片上的情况正好相反）。这种电子波强度的变化就形成了所谓衬度（或称为反差，contrast）。当我们用 TEM 观察物质结构时，所得到的基本信息就是图像上的衬度变化。因此，可以说透射电子显微术成像理论的核心就是衬度理论。使用数学方法，可以将图像上某点 P 的衬度表达为：

$$c_p = \frac{|I_p - I_b|}{I_b} \qquad (10.3\text{-}1)$$

式中，c_p 是 p 点的衬度；I_p 是 p 点的电子波强度；I_b 是 p 点周围环绕区域的电子波强度。显然，衬度反映的是强度的变化率，如果图像的强度是均一的，$I_p = I_b$，则无论 I_p 是大是小，图像的衬度均恒为零，将无法从该图像中获得任何结构信息。从式 10.3-1 可以发现，如果对图像中某个区域 A 的结构很感兴趣，想要得到该区域的高衬度图像，就需要从下列两个方面之一着手：①在周围区域强度基本不变条件下，提高 A 区域的电子波强度；或②在 A 区域的强度基本不变条件下，降低周围区域的电子波强度。人眼对于图像上强度变化的感觉有一个阈值，当衬度低于这一阈值时，人眼就无法区分两个区域之间的强度差。一般认为，虽然可能因人而略有差别，人眼可以达到的衬度分辨极限大约在 5%左右，即只有当 $c_p \geq 5\%$时，人们才可能从图像中将 p 点与周围的背景区分开，如果 $c_p < 5\%$，则人眼将无法有效地识别 p 点。

对于不同的材料、不同的研究目的需要采用不同成像技术来观察、研究样品的结构。最为常用的 TEM 成像技术主要有三种，即：①质厚衬度（散射吸收衬度）成像技术；②衍射衬度成像技术；③相位衬度（高分辨像）成像技术。另外还有一些特殊成像技术，如 Z 衬度成像技术、罗伦兹电子显微术、电子全息显微术，也在材料微结构研究领域得到了一些应用。下面对这些技术逐一进行介绍。

1　质厚衬度理论（Mass-Thickness Contrast Theory）及其成像技术

入射电子与样品中的原子发生相互作用，将产生散射。如图 10.3-1 所示，强度为 I_0 的电子波入射的样品上，当其透射深度为 z 时，沿入射方向的强度成为 I_z，当电子波穿透厚度为 t 的样品后，其强度为 I_t，而散射束强度为 I_s。考虑电子波强度在样品内的变化，强度为 I_z 电子波在通过 dz 厚度的样品后其强度出现 $-dI$ 的变化，负号表示强度在减小。在入射方向上电子波强度的衰减幅度应与 dz 成正比，即有：

$$-dI/I = Q dz \qquad (10.3\text{-}2)$$

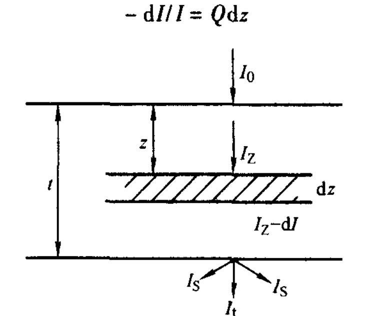


图 10.3-1　入射电子的散射

式中，Q 是电子波的衰减系数，又称吸收系数。Q 的物理意义是表示单位厚度样品在单位面积内的全部原子（等于单位体积内的原子数）所引起的电子散射的总效果。如果样品为某单一元素构成，则 Q 可写成：

$$Q = \sigma_a \frac{N\rho}{A} \qquad (10.3\text{-}3)$$

式中，N 是阿伏伽德罗常数；ρ 为样品密度；A 为该元素的原子量；σ_a 是一比例系数，也称之为散射截面。

将（10.3-2）式积分，并把（10.3-3）式代入，就可以得到强度为 I_0 的电子波在通过厚度为 t 的样品后之强度为

$$I_t = I_0 \exp(-Qt) = I_0 \exp\left(-\frac{\sigma_a N}{A}\rho t\right) = I_0 \exp(-\sigma' \rho t) \qquad (10.3\text{-}4)$$

式中，$\sigma' = Q/\rho$ 是勒纳德（Lenard）系数，又称质量衰减系数，该系数与加速电压有关，入射电子能量愈大，则 σ' 愈小，表示电子越不容易被原子所散射，但 σ' 与构成样品的原子种类关联不大。

由式（10.3-4）即可根据式（10.3-1）计算电子显微像上 P 点的衬度为：

$$c_p = \left|\frac{I_p}{I_b} - 1\right| = \left|\exp\left[-N\left(\frac{\sigma_{ap}}{A_p}\rho_p t_p - \frac{\sigma_{ab}}{A_b}\rho_b t_b\right)\right] - 1\right|$$

由于 TEM 的样品很薄，因此 t_p、t_b 都是小量，且此时 P、B 处的勒纳德系数 $\sigma'_p \approx \sigma'_b$，因此上式可以改写为

$$c_p = \left|N\left(\frac{\sigma_{ap}}{A_p}\rho_p t_p - \frac{\sigma_{ab}}{A_b}\rho_b t_b\right)\right| = |\sigma'_p \rho_p t_p - \sigma'_b \rho_b t_b| \approx |\sigma'(\rho_p t_p - \rho_b t_b)| \qquad (10.3\text{-}5)$$

从（10.3-5）式可以看出，当样品厚度均一，$t_p = t_b = t$，而样品不同区域的组分有所变化时，可以有

$$c_p = |\sigma' t(\rho_p - \rho_b)| = |\sigma' t \Delta\rho|$$

很显然，此时 p 点的衬度正比于 p 与临近背景处样品密度之差，差异越大，衬度越强。在电子显微像上观察到的衬度直接反映了样品中不同区域的样品密度差异。

如果样品的材质是均一的，$\rho_p = \rho_b = \rho$，而样品的厚度有所变化，则有

$$c_p = |\sigma' \rho(t_p - t_b)| = |\sigma' \rho \Delta t|$$

显然此时 p 点的衬度将正比于该点与周围样品厚度之差，电子显微像上观察到的衬度直接反映了样品中不同区域的厚



度差异。

正是由于在这种成像模式中图像衬度直接反映了样品中质量密度与厚度的变化，这一成像机理被称之为质厚衬度。可以用图 10.3-2a、图 10.3-2b 来表示这两种样品的成像过程。从图中可以发现，穿过薄区或低密度区的电子基本未受到散射作用，因而来自这种区域的电子都可以通过物镜光阑而参与成像。因此来自于这种区域的电子波强度最高。在样品密度较大（图 10.3-2a）或样品较厚区域（图 10.3-2b）的电子受到较强烈的散射，散射角较低的部分电子依然可以通过物镜光阑，参与成像，而部分电子被散射到较高的角度，被物镜光阑所阻挡，因而没能参与成像。因此在显微图像上对应于这一区域的位置所接收到的电子波强度相对较低，从而与临近区域形成衬度。从图 10.3-2 中也可以发现提高质厚衬度的方法：使用较小的光阑可以更多地阻挡被厚区或高密度区所散射的电子波，从而导致厚、薄（或高、低密度）区之间电子波强度差的扩大，最终能够提高图像的衬度。

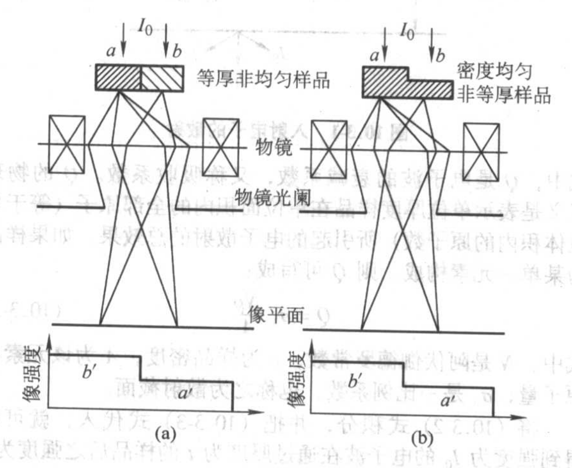


图 10.3-2 质原衬度成像原理

图 10.3-3 是较低倍数下的多层膜 TEM 显微像。此样品是用聚焦离子束（Focus Ion Beam，FIB）制备的，可以认为在很大面积范围内该样品的厚度基本相同。因此，图 10.3-3 中的质厚衬度是由样品中不同区域材料的差异造成的，较暗的区域表示较低的电子波强度，对应着较高的质量密度，而在照片上方为薄膜样品的空洞，电子波最强，因而最亮。根据该图中的衬度变化，不难断定不同区域是由不同物质构成的。事实上，这个样品的衬底是方向沿（100）面的硅单晶，在硅表面直接淀积一层 Ti-Al（Ti：95%（摩尔分数）；Al：5%（摩尔分数））合金多晶膜，最外边是 SiO_2 非晶层。

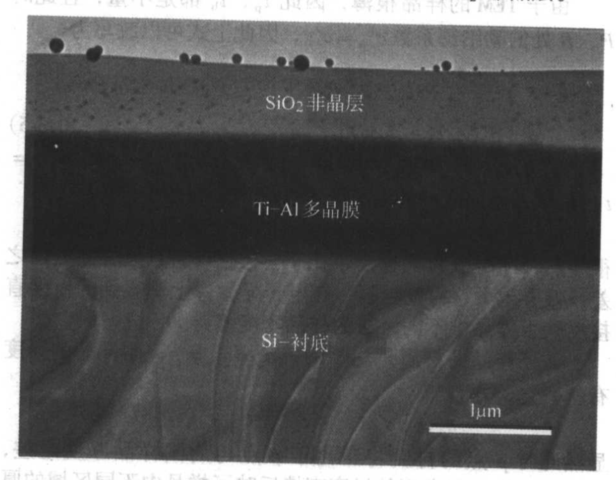
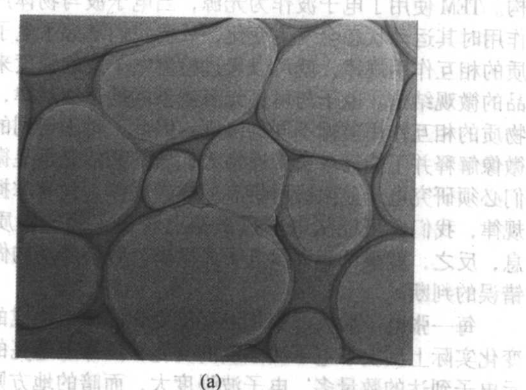
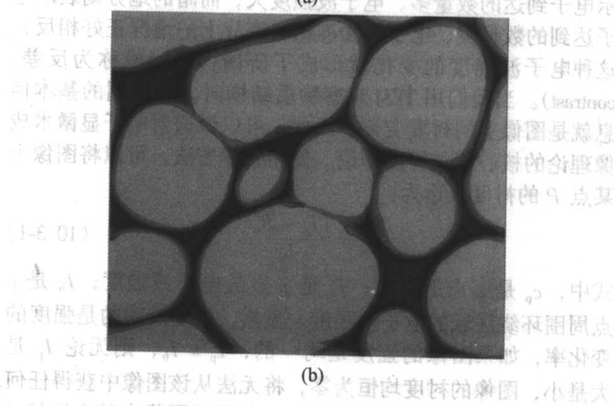


图 10.3-3 低倍数下多层膜 TEM 显微像

图 10.3-4 是正焦条件下较低倍数的微栅（microgrid）的 TEM 显微像。微栅原本是一种有机物质，化学成分是均匀的。当在特殊条件下这种化学物质接触水面时会成膜，并形成网络状的骨架结构。图 10.3-4 中由微栅所形成的衬度完全来自于微栅上不同区域样品厚度的差异，在孔洞边缘，微栅较薄，而在骨架中心微栅较厚。在拍摄图 10.3-4a 未使用物镜光阑，而在拍摄 10.3-4b 时使用了一个小物镜光阑，其他成像条件都完全相同。显然，使用光阑后的图片衬度有了显著的提高，可以观察到更多的结构细节。



(a)



(b)

图 10.3-4 微栅 TEM 显微像

质厚衬度理论可以对非晶质材料（如生物样品、医学样品、高分子材料等）的成像进行较好的解释。然而，质厚衬度理论对于晶体材料结构的 TEM 像衬度解释具有极大的局限性，无法正确地解读晶体样品的微观结构。例如，在图 10.3-3 中单晶硅区域可以看到大量的曲线存在，此时如果仅仅依据质厚衬度理论，显然无法合理地解释这些曲线衬度产生的原因。为此，20 世纪 50～60 年代牛津学派在电子衍射衬度理论研究方面进行了大量的工作，为 TEM 在晶体材料研究领域的工作开展开创了全新的领域。

2 衍射衬度（Diffraction Contrast）理论及其成像技术

电子波与晶体相互作用会产生衍射，导致入射电子波的能量向衍射束转移。由衍射物理可知，在入射电子波能量（加速电压）一定的情况下，衍射角 θ 取决于晶面间距 d_{hkl}，而衍射束的强度则取决于晶胞内原子的种类、位置以及占有率等因素。而且当样品中不同区域的晶体出现了取向、厚度、晶胞参数等的变化时，其衍射强度也必然发生改变。所谓衍射衬度的物理本质是反映了样品内各区域的晶体满足衍射条件的程度不同。更为具体地说，这些衍射条件包括：①晶体的晶面间距与晶体、电子波的取向关系；②晶胞的电子衍射结构因子；③晶体的几何尺寸。

电子波与物质相互作用产生衍射是一个相当复杂的物理

过程。由于电子波与物质作用的原子散射因子比 X 射线强大约 4 个数量级，因此即使是通过厚度仅为数十纳米的中等原子量样品，都必须考虑电子波与样品之间的多次散射作用，并考虑衍射束与透射束及衍射束之间的相互作用。这些因素使得电子衍衬理论的物理、数学处理难度都大为提高。

衍射衬度成像（简称：衍衬成像）技术是一种单衍射束成像技术，其最显著的特点是对于物镜光阑的使用，即利用物镜光阑选择特定的某一电子衍射束成像（透射束或衍射束）。当选择透射束通过物镜光阑成像时，得到明场像（bright field image），而选择一束衍射束 g 通过物镜光阑成像时，得到的是 g 束的暗场像（dark field image）。可以用图 10.3-5 来表示衍衬像的两种成像模式：在明场模式图 10.3-5a 中，中心束 000 透过物镜光阑孔，到达像平面成像，所有衍射束都被光阑挡住而不能参与成像；在暗场模式图 10.3-5b 中，只有特定衍射束 *hkl* 被允许参与成像，透射束及其它衍射束均为光阑所阻。考虑到减小相差的要求，目前大多数情况实际都使用所谓中心暗场像（centeral dark field image）技术。其原理是偏转入射束方向，以保证衍射束 *hkl* 沿透镜光轴运动，如图 10.3-6 所示。现代 TEM 都配有了专门的调整暗场像方向的旋纽，可以使在不调整物镜光阑的情况下，明场与暗场像之间的快速切换。

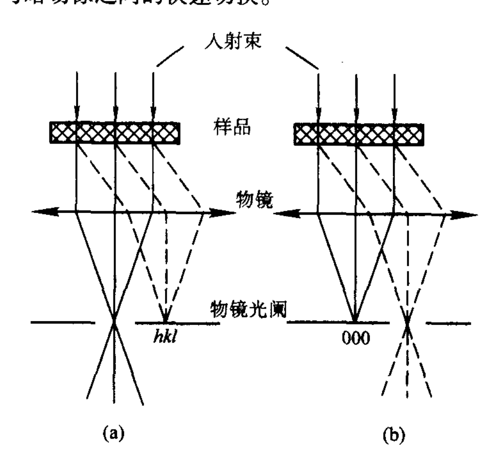


图 10.3-5　衍衬象的成像模式

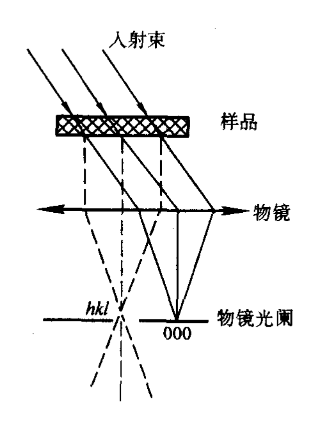


图 10.3-6　中心暗场成像原理

2.1　衍衬运动学理论

电子与物质之间相互作用很强，这反映电子波的原子散射结构因子比 X 射线要强 4 个数量级左右。由于这种强相互作用，通常电子在穿透样品时会与样品中的原子产生多次散射。正因如此，常规 TEM 要求样品的厚度不宜超过 100～200 nm，对于拍摄高质量的高分辨像，样品厚度更要求最好低于 10 nm。电子波与样品的多次作用给衍衬成像理论的处理带来了很大的麻烦，而运动学理论大大简化了这一处理过程。

衍衬运动学理论主要基于以下三个近似假定。

1）运动学近似　又称单散射近似、玻恩近似，认为衍射束的强度远弱于入射束的强度，因而在样品内总可以把入射束的振幅（强度）处理为 1，产生变化的只是衍射波。实际上有两种情况可以视为满足运动学近似条件，一是让反射平面远离精确布拉格位置，使衍射波强度很低；其二是样品非常薄，只产生单次衍射。在这两种情况下，均可将入射波和衍射波之间的交互作用忽略不计。

2）柱体近似　假设晶体可以被分割成平行于电子波传播方向上的一系列相互独立的小柱体，电子波在小柱体内传播时不受周围柱体中的电子波干扰。在这一近似条件下，柱体出射面处的衍射束强度只取决于该柱体内的晶体结构、晶体取向等因素。显微像上的每一个象点对应于一个小柱体，只要计算出每个柱体出射面处透射束与衍射束的强度，就可以模拟计算样品的整体衍射图像衬度特征了。可以用图 10.3-7 来表示柱体近似，电子波以波矢 k_0 入射到样品上，在柱体中产生波矢为 k_g 的衍射，衍射角为 2θ。根据柱体近似，在样品厚度大致为 100 nm 时，由电子的布拉格衍射角约为 10^{-2} rad，可以估算出柱体的直径约为 2 nm，这一尺度实际上给出了衍衬图像分辨率的极限。

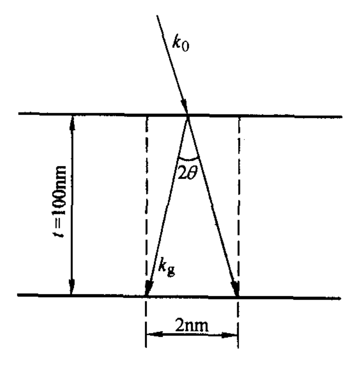


图 10.3-7　柱体近似

3）双束近似　入射束 k_0 在样品中只激发一个衍射束 k_g，换言之，入射束的强度可根据能量守恒定律表为

$$I_0 = I_t + I_g$$

式中，I_0 是入射束强度，I_t 是透射束强度，I_g 而是沿 g 方向的衍射束强度。由于入射束通常可用平面波来表示，因此可有 $I_0 \equiv 1$。在实验上，可以通过调整晶体取向，使衍射图中只有某一个特定的衍射束 g（*hkl*）为最强，以使（10.3-6）式近似满足。但是从衍射理论可知，常规 TEM 电子衍射的爱瓦尔德球（Ewald sphere）半径很大，在靠近透射束的附近可作平面近似，同时，晶体在倒易空间中的倒易点阵并非严格的几何点，而是线度与样品厚度成反比的倒易杆。因此，在这种情况下爱瓦尔德球只与某一个倒易杆相切在严格意义上讲是不可能性的，也就是说要使 $I_0 = I_t + I_g$ 严格成立是根本不可能的。但是双束近似可以为运动学理论的处理带来极大的方便，在精确度不高时可以很好的定性说明问题。图 10.3-8 显示了一张近似满足双束条件的电子衍射花样。可以发现透射束 000 与衍射束 g 的强度显著高于其他衍射束斑，但即使如此衍射束 $-g$、$2g$ 也还是相当清晰的。

（1）完整晶体的运动学理论

所谓完整晶体是指晶体中不存在位错、层错、晶界、第二相等导致原子位置偏离正常位置、产生畸变的晶体。考虑一个晶体如图 10.3-9 所示，其上表面为 *AB*，电子波以波矢

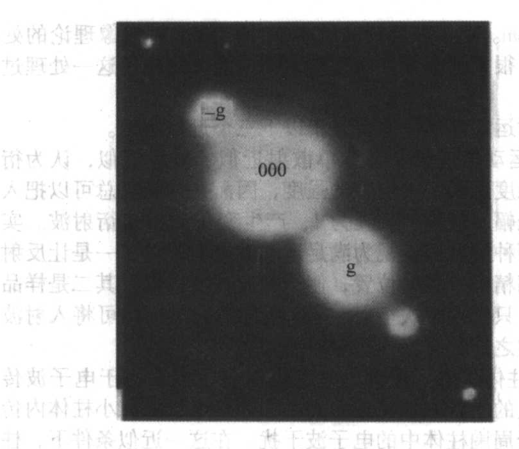


图 10.3-8 电子衍射花样

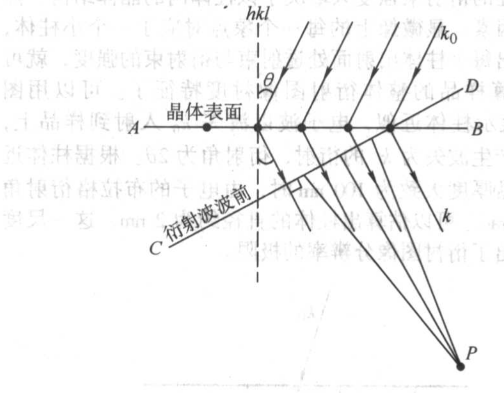


图 10.3-9 布拉格衍射

k_0 入射，与晶面 hkl 产生波矢为 k 方向的严格布拉格衍射。设 AB 面上单位面积中含有 n 个晶胞，晶胞的电子散射结构因子为 F_g，入射波振幅 $\Phi_0=1$，则 k 波的波阵面 CD 单位面积内原子对观察点 P 的衍射波振幅的贡献为 $nF_g/\cos\theta$。根据菲涅尔（Fresnel）半波带法，可以计算出此时整个 CD 面在 P 处的散射振幅：

$$q=\lambda nF_g/\cos\theta$$

表明每一个平行于表面 AB 的晶面都会对 P 点产生振幅为 q 的贡献。但是考虑到相邻晶面散射之间的相位差，对各晶体层面的贡献进行矢量叠加，就可以计算出电子波在通过整个晶体后在 P 点处的衍射波振幅了。

如图 10.3-10 所示，当振幅为 1 的平面波入到射晶体表面时，在沿 OP 为轴线的柱体内产生衍射，波矢为 $\boldsymbol{k}$ 由于 TEM 样品极薄，倒易点成为倒易杆，因此爱瓦尔德球与倒易点阵的交点此时并不一定精确地交于一个严格意义上的格点位置。设倒易点阵到交点的距离为矢量 $\boldsymbol{s}$，则入射波矢 $\boldsymbol{k}_0$、衍射波矢 $\boldsymbol{k}$、倒易矢量 $\boldsymbol{g}$ 与 $\boldsymbol{s}$ 之间有

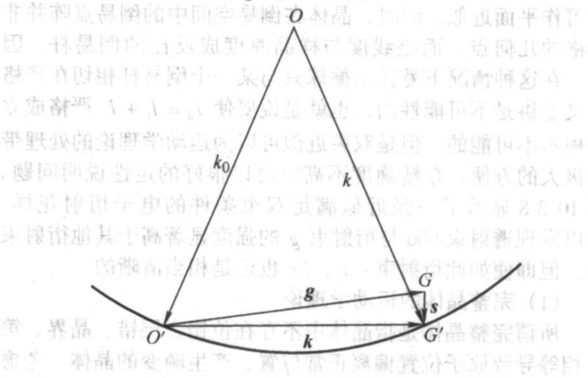


图 10.3-10

$$\boldsymbol{K}\equiv\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0=\boldsymbol{g}+\boldsymbol{s}$$

如图 10.3-11 所示，当一束平面波入射到一个厚度为 t 的样品，衍射波在 k 方向上到达样品底表面 P 点时的振幅可以表为：

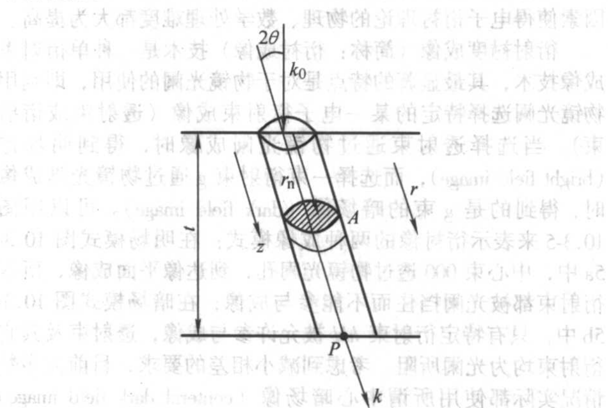


图 10.3-11

$$\mathrm{d}\Phi_g=\frac{in\lambda F_g}{\cos\theta}\exp(-2\pi iKr_n)\exp(2\pi ikr)\qquad(10.3\text{-}6)$$

r_n 是位于体元 A 处的晶胞坐标矢量。右边第二个指数项是一个传播因子，对于不同深度的体元 A 为常数，因此可以忽略不计，而第一项指数因子可作进一步展开：

$$\exp(-2\pi iKr_n)=\exp[-2\pi i(g+s)r_n]$$
$$=\exp(-2\pi igr_n)\exp(-2\pi isr_n)$$

由于 $gr_n\equiv m$（m：整数），故 $\exp(-2\pi igr_n)=1$，而 s 近似与 z 平行，故可有：

$$\exp(-2\pi iKr_n)=\exp(-2\pi isz)$$

设平行于表面的平面间距为 d，则 A 处厚度为 dz 的体元内有 dz/d 层原子，代入（10.3-6）式，可有：

$$\mathrm{d}\Phi_g=\frac{in\lambda F_g}{\cos\theta}\exp(-2\pi isz)\frac{\mathrm{d}z}{d}=\frac{i\lambda F_g}{V_c\cos\theta}\exp(-2\pi isz)\,\mathrm{d}z$$
$$=\frac{i\pi}{\xi_g}\exp(-2\pi isz)\,\mathrm{d}z\qquad(10.3\text{-}7)$$

式中，$\xi_g\equiv\dfrac{\pi V_c\cos\theta}{\lambda F_g}$（$V_c=d/n$，晶胞体积）具有长度量纲，为特定波长下电子波沿 k 方向对该晶体的消光距离。消光距离 ξ_g 是样品材料、衍射方向、加速电压这三者的函数，可以被视为一种材料的物理常数，表示在 $s=0$（严格布拉格条件下）满足严格的双束条件且忽略样品对电子波的吸收时，全部入射束能量转移到衍射束上时所对应的深度周期。表 10.3-1 给出了 100 kV 条件下几种金属材料的消光距离。

表 10.3-1 100 kV 加速电压时，几种常见金属材料的消光距离 ξ_g /nm

hkl	111	200	220	311	222	400	331
Al	56.3	68.5	114.4	147.6	158.6	202.4	235.7
Cu	28.6	32.6	47.3	57.9	61.5	76.4	88.1
Ni	26.8	30.6	44.6	54.7	58.1	72.0	82.9
Ag	24.2	27.2	38.6	47.4	50.4	63.0	73.0
Au	18.3	20.2	27.8	33.6	35.6	43.5	49.5

将（10.3-7）式对总厚度为 t 的晶体积分，即可得到沿柱体方向晶体下表面 P 点处的衍射波总振幅：

$$\Phi_g=\frac{i\pi}{\xi_g}\int_0^t\exp(-2\pi isz)\mathrm{d}z=\frac{i\pi}{\xi_g}\left[\frac{1}{\pi s}\sin(\pi st)\exp(-\pi ist)\right]\qquad(10.3\text{-}8)$$

衍射束强度 I_g 为衍射波振幅的平方，由此可以计算出 I_g 的表达式：

$$I_g = \Phi_g \Phi_g^* = \frac{\pi^2}{\xi_g^2}\frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2} \tag{10.3-9}$$

此式即为完整晶体衍射强度的运动学方程。I_g 是其暗场像的强度，而相应的明场像强度关系可表为：

$$I_t = 1 - I_g = 1 - \frac{\pi^2}{\xi_g^2}\frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2}$$

式中，$\frac{\sin^2(\pi st)}{(\pi s)^2}$ 项被称为干涉函数，反映了理想晶体情况下衍衬像强度随样品厚度 t 以及偏离参量 s 的变化规律。

根据 10.3-9 可以进一步计算衍衬像强度随 t、s 的变化。

1）s 一定，I_g、I_t 随 t 的变化（等厚消光条纹）

在 s 不变情况下（10.3-9）式可写为：

$$I_g = \frac{\sin^2(\pi st)}{(\xi_g s)^2}$$

即：暗场像的强度是样品厚度的周期函数，其变化的深度周期为 $1/s$。对于一个如图 10.3-12 所示的楔形样品，在不同样品厚度区域可以观察到像强度的周期性变化，当 $t = (n + 1/2)/s$ 时，衍射强度到达最大值，$I_{g\max} = \frac{1}{(\xi_g s)^2}$，而当 $t = n/s$ 时（n：整数），$I_g = 0$。

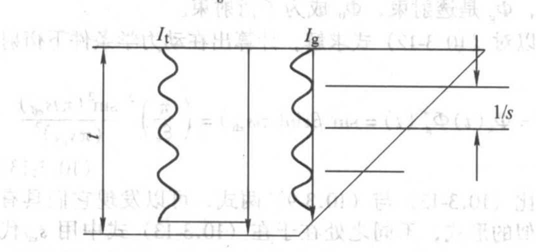


图 10.3-12　楔形样品

图 10.3-13 是用离子减薄法制备的硅单晶样品边缘的明场衍衬像。从图中可以清晰看到明暗相间的等厚衬度条纹。样品右上角区域是非晶 SiO_2，在非晶区域不存在等厚条纹。这清晰地说明等厚条纹是一种与晶体的衍射现象相关的衬度。

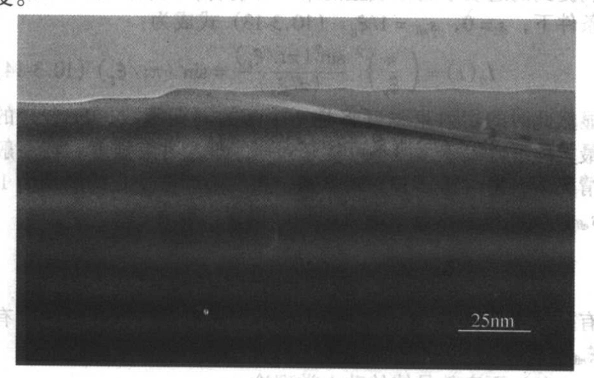


图 10.3-13　硅单晶样品边缘的明场衍衬像

2）t 一定，I_g、I_t 随 s 的变化（等倾消光条纹、消光轮廓）

对于如图 10.3-14 所示厚度一定而存在弹性弯曲的样品，偏离参量 s 会随着位置的不同而有所变化。此时（10.3-9）式成为：

$$I_g = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_g^2}\frac{\sin^2(\pi st)}{(t\pi s)^2}$$

在 $s = 0$ 时，I_g 为最大值，$I_{g\max} = \frac{\pi^2 t^2}{\xi_g^2}$；当 $s = (2n-1)/t$ 时，$I_g = 0$；而当 $s = 2n/t$ 时，I_g 呈周期地取极大值，但 $I_{g\max(n)}$ 随 n 的增加迅速衰减（$n = 1, 2, 3, \ldots$）。图 10.3-15 是 I_g 随 s 的变化曲线。

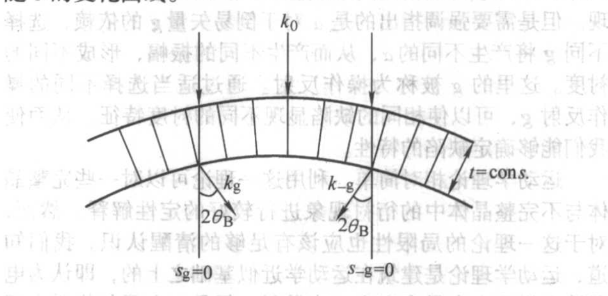


图 10.3-14　弹性弯曲样品

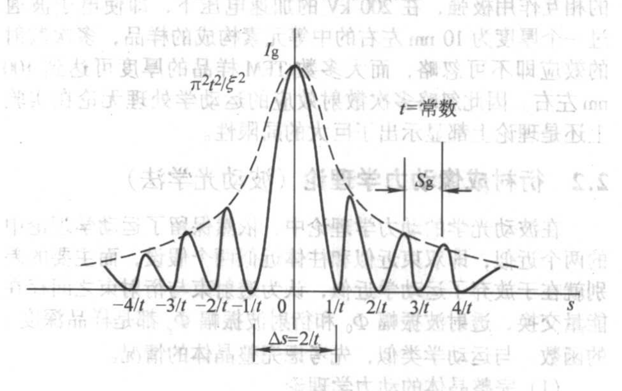


图 10.3-15　$I_g - S$ 曲线

（2）不完整晶体的运动学理论

晶体中可以存在各类缺陷，包括点缺陷、线缺陷、面缺陷、体缺陷以及晶界、微孪晶、析出物等等。缺陷的存在表现为晶体内部局部区域的结构发生畸变，导致晶面偏离理想位置。在柱体近似情况下，这相当于柱体内部某个体元因畸变而产生位移 R_n，$r'_n = r_n + R_n(x, y, z)$，将此式代入（10.3-6）式并加以整理，可以得到：

$$\begin{aligned} d\Phi_g &= \frac{i\pi}{\xi_g}\exp(-2\pi i K r'_n)dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_g}\exp[-2\pi i(g+s)(r_n + R_n)]dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_g}\exp[-2\pi i(g r_n + g R_n + s r_n + s R_n)]dz \end{aligned}$$

其中，gr_n = 整数；sR_n 因两者均为原子尺度小量，可以忽略；而近似地 $s /\!/ r /\!/ z$，故有 $sr_n = sr = sz$。因此上式可改写为：

$$d\Phi_g = \frac{i\pi}{\xi_g}\exp(-2\pi isz)\exp(-2\pi igR_n)dz$$

对于厚度为 t 积分此式，得到含有畸变的柱体下表面处衍射波振幅为：

$$\begin{aligned} \Phi_g &= \frac{i\pi}{\xi_g}\int_0^t \exp(-2\pi isz)\exp(-2\pi igR_n)dz \\ &= \frac{i\pi}{\xi_g}\int_0^t \exp(-2\pi isz)\exp(-i\alpha)dz \end{aligned} \tag{10.3-10}$$

其中 $\alpha = 2\pi gR_n$，$\exp(-i\alpha)$ 被称为畸变相位因子。式（10.3-10）就是不完整晶体的运动学方程。与完整晶体情况下的（10.3-8）式相比，可以发现（10.3-10）式中增加了畸变相位因子，正是该因子反映了畸变位移场 $R_n(x, yz)$ 对该柱体的衍射波振幅的贡献。当 $\alpha = 0$，即 g 与 R_n 垂直，式（10.3-10）退化为式（10.3-8），缺陷区的衍射波振幅与完整区完全一样。只有在 $\alpha \neq 0$ 时，式（10.3-10）才可以显现出

与式（10.3-8）不同的性质。只有此时，含有缺陷的柱体其衍射波强度也才可能因畸变相位因子的存在而产生变化，与相邻正常区域的强度之间形成差异，从而导致衍射衬度的出现。但是需要强调指出的是 α 对于倒易矢量 $\boldsymbol{g}$ 的依赖，选择不同 $\boldsymbol{g}$ 将产生不同的 α，从而产生不同的振幅，形成不同的衬度。这里的 g 被称为操作反射。通过适当选择不同的操作反射 $\boldsymbol{g}$，可以使相同的缺陷显现不同的衬度特征，从而使我们能够确定缺陷的特性。

运动学理论相对简单，利用这一理论可以对一些完整晶体与不完整晶体中的衍衬现象进行较好的定性解释。然而，对于这一理论的局限性也应该有足够的清醒认识。我们知道，运动学理论是建筑在运动学近似基础之上的，即认为电子波在样品之中最多产生一次散射。但是，电子与物质之间的相互作用极强，在 200 kV 的加速电压下，即使电子波通过一个厚度为 10 nm 左右的中等元素构成的样品，多次散射的效应即不可忽略，而大多数 TEM 样品的厚度可达到 100 nm 左右。因此忽略多次散射效应的运动学处理无论在实验上还是理论上都显示出了巨大的局限性。

2.2　衍衬成像动力学理论（波动光学法）

在波动光学的动力学理论中，依然保留了运动学理论中的两个近似，即双束近似和柱体近似两个假设，而主要的差别就在于放弃了运动学近似，认为透射束与衍射束之间存在能量交换，透射波振幅 Φ_0 和衍射波振幅 Φ_g 都是样品深度 z 的函数。与运动学类似，先考虑完整晶体的情况。

（1）完整晶体的动力学理论

依据双束近似，电子波在晶体可以表为两个支波之和，即：

$$\Psi(\boldsymbol{r})=\Phi_0(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i k_0 r)+\Phi_g(\boldsymbol{r})\exp(2\pi i k_g \boldsymbol{r})$$

式中，k_0、k_g 分别为透射束与衍射束的波矢，Φ_0（$\boldsymbol{r}$）和 Φ_g（$\boldsymbol{r}$）为透射束与衍射束的振幅，是位置矢量 r 的函数。在柱体内只考虑电子波沿 z 方向的传播，故可用 z 代替 r。设想电子波通过晶体，在深度为 z 处与厚度为 Δz 的体元发生作用，使振幅产生变化 $\mathrm{d}\Phi_0$ 和 $\mathrm{d}\Phi_g$，如图 10.3-16 所示。

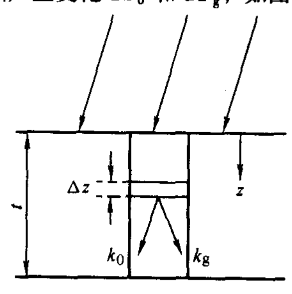


图 10.3-16

此时沿 k_0 方向的电子波会因满足布拉格条件而产生 k_g 方向衍射，类似亦可有 $k_g \to k_0$ 方向的衍射。因此，通过薄片 Δz 后的透射波与衍射波的振幅变化可表为：

$$\mathrm{d}\Phi_0=\left\{\frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_0(z)+\frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g(z)\exp[2\pi i(k_g-k_0)r]\right\}\mathrm{d}z$$
$$\mathrm{d}\Phi_g=\left\{\frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_g(z)+\frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0(z)\exp[2\pi i(k_0-k_g)r]\right\}\mathrm{d}z \tag{10.3-11}$$

每个等式右边第一项表示向前散射项，即由 k_0 向 k_0 方向与 k_g 向 k_g 方向散射所导致的振幅增量，表示电子波继续沿原来传播方向出射时对波幅的贡献；第二项布拉格散射，即电子波由 $k_0 \to k_g$ 与 $k_g \to k_0$ 方向散射对波幅的贡献。式中的 ξ_0 是散射角 $\theta=0$ 时的消光距离。方程中透射束与衍射束完全是对称的，对于 k_g 方向，完全可以将 Φ_g 视为透射束而将 Φ_0 视为衍射束。无论对于 k_0 方向还是 k_g 方向都可以发现，表示散射项的前面有一个相位因子 i，意味着散射波的相位总比“入射”波相位滞后 90°。

利用 $k_g-k_0=g+s$，$s\,/\!/\,z$，且 $gr=$ 整数，整理（10.3-11）式，可以得到：

$$\frac{\mathrm{d}\Phi_0}{\mathrm{d}z}=\frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_0(z)+\frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g(z)\exp(2\pi isz)$$
$$\frac{\mathrm{d}\Phi_g}{\mathrm{d}z}=\frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_g(z)+\frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0(z)\exp(-2\pi isz) \tag{10.3-12}$$

此即为双束动力学方程组，又称 Howie-Whelan 方程。

与运动学方程式相比，可以发现（10.3-12）式的特点：

1）在运动学近似条件下，透射束振幅 Φ_0 不再是恒为 1 的常量了，而成为了 z 的函数，当 z 达到一定值时，完全可以出现衍射束强度与入射束强度相接近的情况，即可以有：I_g（z）$\sim I_0$（z）；

2）衍射波可以通过二次散射重新被衍射到入射波方向上，而这一过程可以多次重复，形成电子波能量在入射波、衍射波之间不断转换；

3）透射束、衍射束之分丧失了绝对意义，对于 k_0 方向而言，Φ_0 是透射束，Φ_g 是衍射束；而对 k_g 方向而言则完全相反，Φ_g 是透射束，Φ_0 成为了衍射束。

可以对（10.3-12）式求解，计算出在动力学条件下衍射强度：

$$I_g(t)=\Phi_g(t)\Phi_g^*(t)=\sin^2\beta\sin(\pi ts_{\text{eff}})=\left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2\frac{\sin^2(\pi ts_{\text{eff}})}{(\pi s_{\text{eff}})^2} \tag{10.3-13}$$

对比（10.3-13）与（10.3-9）两式，可以发现它们具有完全相似的形式，不同之处在于在（10.3-13）式中用 s_{eff} 代替了（10.3-9）中的 s。s_{eff} 是动力学条件下的有效偏离参数，可表达为：

$$s_{\text{eff}}=\sqrt{s^2+\xi_g^{-2}}$$

当 $s\gg 1/\xi_g$ 时，可有 $s_{\text{eff}}\approx s$，此时的衍射远离布拉格条件，动力学结果（10.3-13）退化为运动学情况，这相当与前面我们提到的运动学近似成立的第一种场合；而在严格的布拉格条件下，$s=0$，$s_{\text{eff}}=1/\xi_g$，（10.3-13）式成为：

$$I_g(t)=\left(\frac{\pi}{\xi_g}\right)^2\frac{\sin^2(\pi t/\xi_g)}{(\pi/\xi_g)}=\sin^2(\pi t/\xi_g) \tag{10.3-14}$$

显然此时的衍射束强度将是一个 t 的周期函数，I_g（t）的最大值可以等于 1 但不可能超过 1，即入射束强度。在一般情况下，由（10.3-13）式可知，强度随厚度变化的周期为 $1/s_{\text{eff}}$，因此可引入有效消光距离的概念，即有：

$$\xi_{\text{eff}}=\frac{1}{s_{\text{eff}}}=\frac{1}{\sqrt{s^2+\xi_g^{-2}}}=\frac{\xi_g}{\sqrt{1+\omega^2}}$$

有效消光距离随着 s 增加而减小，只有当 $s=0$ 时，可有 $\xi_{\text{eff}}=\xi_g$。

（2）不完整晶体的动力学理论

与运动学的情况完全类似，只要在方程组中引入一个由于晶体缺陷造成的附加位移相位角，就可以得到不完整晶体的动力学方程：

$$\frac{\mathrm{d}\Phi_0}{\mathrm{d}z}=\frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_0(z)+\frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g(z)\exp(2\pi isz+2\pi igR_n)$$
$$\frac{\mathrm{d}\Phi_g}{\mathrm{d}z}=\frac{\pi i}{\xi_0}\Phi_g(z)+\frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0(z)\exp(-2\pi isz-2\pi igR_n) \tag{10.3-15}$$

第一式中的 $\exp$（$2\pi igR_n$）表示衍射波对透射波的散射而引起的相位改变，而第二式中的 $\exp$（$-2\pi igR_n$）则表示透射



波对衍射波的散射而引起的相位改变。

如果已知缺陷的畸变位移场 R_n，就可以利用（10.3-15）求解双束条件下的明场像及暗场像中的缺陷衍射衬度。由于 R_n 本身可能相当复杂，一般来说获得解析解的可能性并不大，在多数情况下得到的是数值解。

为解此方程组，可以引入一组新函数：

$$\Phi'_0(z) = \Phi_0(z)\exp\left(-\frac{\pi iz}{\xi_0}\right)$$

$$\Phi'_g(z) = \Phi_g(z)\exp\left(2\pi isz - \frac{\pi iz}{\xi_0}\right)$$

将这组关系代入（10.3-15）并重新用 Φ_0 代替 Φ'_0，Φ_g 代替 Φ'_g，经整理后可以有：

$$\frac{d\Phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_g(z)$$
$$\frac{d\Phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g}\Phi_0(z) + 2\pi i\left(s + \boldsymbol{g}\cdot\frac{d\boldsymbol{R}_n}{dz}\right)\Phi_g(z) \qquad (10.3\text{-}16)$$

这一结果显示晶体缺陷对衍射束的影响反映在使偏离矢量 s 增加了一个附加项，$\boldsymbol{g}\cdot\frac{d\boldsymbol{R}_n}{dz}$，相当于使偏离矢量产生变化，$s \rightarrow s + \boldsymbol{g}\cdot\frac{d\boldsymbol{R}_n}{dz}$。当缺陷位移矢量沿 z 方向是均匀的，即：当 $dR_n/dz = 0$ 时，缺陷并不会形成衬度。只有当 $dR_n/dz \neq 0$ 时缺陷才可能被观察到。另外，真正可以形成缺陷的衍射衬度的是 dR_n/dz 在 g 方向的投影，即 dR_n/dz 中与 g 平行的分量，而 dR_n/dz 中与 g 垂直的分量对形成衬度没有贡献。因此，正确选择操作矢量 g 对于观察特定缺陷位移场 R_n 具有决定意义。g 对于观察缺陷的另一个影响反映在 g 的模有调制 dR_n/dz 的作用。在方向不变的情况下，选择一个高指数衍射成像，$|g|$较大，$\boldsymbol{g}\cdot\frac{d\boldsymbol{R}_n}{dz}$部分自然增大，缺陷对于衬度的影响也就相应地增加。

对于电子衍射的动力学理论还有多种处理方法，如由 Cowley-Moodie 提出的多层法、Bethe 理论等等。在后面还将在相位衬度理论章节中较为详细介绍多层法。

2.3 衍衬技术的应用

（1）晶体位错成像

根据衍衬理论，晶体缺陷的存在导入了一个畸变相位因子 exp［$-i\alpha$］，缺陷最终是否可以成像取决于这一因子对衍射强度的贡献。畸变相位因子中的相角可以表为：

$$\alpha = 2\pi\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R} = 2\pi N$$

当 N = 整数，α 成为 2π 的整数倍，即畸变相位因子 = 1，此时由缺陷而引起的畸变相位因子对衍射强度的贡献为 0，在衍衬图像上晶体缺陷不可见。而当 $N \neq$ 整数时，缺陷区域的衍射强度将与正常区域有所不同，从而形成衍射衬度。因此

$$N = \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{R}$$

成为缺陷是否可以被观察到的一个判据，即所谓不可见性判据，是衍衬理论中分析晶体缺陷的主要依据。对于特定缺陷 R 是一个常量，若选择不同的操作矢量 g，就可以得到不同衬度的显微像，缺陷可能被显现，也可能消失。正确地选择 g 矢量，成为分析缺陷性质的最重要的技术手段。

作为晶体缺陷之一的位错，对于材料的性能具有重大的影响。为理解、研究材料的多种工程性能，就必须研究材料中的各种位错。在 20 世纪 30 年代位错的概念首次被提出的时候，不少人对于晶体中是否真的有位错这种缺陷存在持怀疑态度。50 年代以来，正是利用了电子显微学中的衍衬理论与技术，人们用大量的实验和理论工作无可争辩地证明了位错存在的真实性，使位错理论成为人们正确解释材料多种性能的重要依据之一。位错可以分为三种类型，即刃位错、螺位错和混合位错，对于不同类型的位错，有不同的不可见性判据。

1）刃位错　在刃位错情况下，晶体中缺陷的畸变位移矢量 R 可以表为：

$$R = \frac{b}{2\pi}\left[\varphi + \frac{\sin2\varphi}{4(1-\nu)}\right] + \frac{b\times u}{2\pi}\left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}\ln|r_0| + \frac{\cos2\varphi}{4(1-\nu)}\right] \qquad (10.3\text{-}17)$$

式中，$\boldsymbol{b}$ 是位错的柏格斯（Burgers）矢量，φ 是晶体中畸变区内某点的极坐标角，$\boldsymbol{u}$ 是位错线方向上的单位矢量，r_0 是位错核心区附近严重畸变区的半径，一般为 $r_0 \approx 10^{-8}$ cm，ν 是材料的泊松比。由式 10.3-17 可以发现，刃位错的不可见性判据为：

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b} &= 0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\times u &= 0\end{aligned}\right\}$$

只有当操作矢量同时满足这两个条件时，刃位错的衬度才会消失。

2）螺位错　在此情况下，R 可以表为：

$$R = \frac{b}{2\pi}\varphi$$

由此得到螺位错的不可见性判据为：

$$gb = 0$$

3）混合位错　在大多数情况下，晶体中的位错是混合型位错，其柏格斯矢量 b 既不平行于位错线，也不垂直于位错线。在这种情况下晶体的畸变位移矢量为：

$$\boldsymbol{R} = \frac{1}{2\pi}\left\{b\varphi + b_e\frac{\sin2\varphi}{4(1-\nu)} + \frac{b\times u}{2\pi}\left[\frac{1-2\nu}{2(1-\nu)}\ln|r_0| + \frac{\cos2\varphi}{4(1-\nu)}\right]\right\} \qquad (10.3\text{-}18)$$

式中，b_e 是柏格斯矢量的刃型分量。

由（10.3-18）式可以得到混合位错的不可见性判据：

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b} &= 0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}_e &= 0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\times u &= 0\end{aligned}\right\}$$

这三个条件同时满足是混合位错消失的必要条件。

可以把各类位错的不可见性判据总结如表 10.3-2：

表 10.3-2　刃位错、螺位错及混和位错的不可见性判据

位错类型	入射束与位错所在滑移面关系	不可见判据
刃位错		$\begin{cases}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\times u=0\end{cases}$
	垂直	$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$
	平行	$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\times u=0$
螺位错		$\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0$
混合位错		$\begin{cases}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}_e=0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\times u=0\end{cases}$
	垂直	$\begin{cases}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}=0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}_e\end{cases}$
	平行	$\begin{cases}\boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}_e=0\\ \boldsymbol{g}\cdot\boldsymbol{b}\times u=0\end{cases}$

在双束衍射条件下，当 $g\cdot b \neq 0$ 时，明场像中的位错一般是一条黑线，并且位错像往往偏离位错芯的真实位置。相对于样品中实际位错线的位置，位错像偏离的大小与方向主要取决于偏离矢量 s、操作矢量 g 以及位错本身的性质。为了得到较好衬度的图像，一般是在 s 略大于 0 的衍射条件下拍摄衍衬像。衍衬像上位错线的宽度一般要达到 $\xi_g/3 \sim \xi_g/5$ 量级，其与真实位置的偏离也在这一量级范围。对于多数金

属材料而言，ξ_g 大致为 30~60 nm。因此常规明场、暗场像中的位错线宽度大多在 10 nm 左右。

值得注意的是上述关系只对于满足双束近似条件下的成像才能够成立。如果还存在较强的其它衍射束，在多束作用下，即使操作矢量 g 满足了上述各种条件，依然有可能在衍衬像中观察到相应位错的残留衬度，从而导致人们得到错误的结论。

对于一些常见的材料，如金属、合金材料，具有面心(FCC)、体心(BCC)或密排六方(HCP)晶体，而这些晶体中的柏格斯矢量实际上具有一些特定值。因此我们可以事先把各种可能的 $g \cdot b$ 都计算出来，并做成表格，以供查阅。利用这类表格中在不同操作反射下的 $g \cdot b$ 值，不仅可以用于测定位错的柏格斯，而且在衍衬试验时可以很方便地帮助我们选择、确定合适的操作矢量 g。

图 10.3-17 是 Ti_3Al-Nb 合金 α_2 相内的位错网络暗场衍衬像。当选择 $g = -222$ 成像时，$b = [110]$ 位错不可见；当选择 $g = -202$ 成像时，$b = [010]$ 位错不可见；当选择 $g = 010$ 成像时，$b = [100]$ 位错不可见。

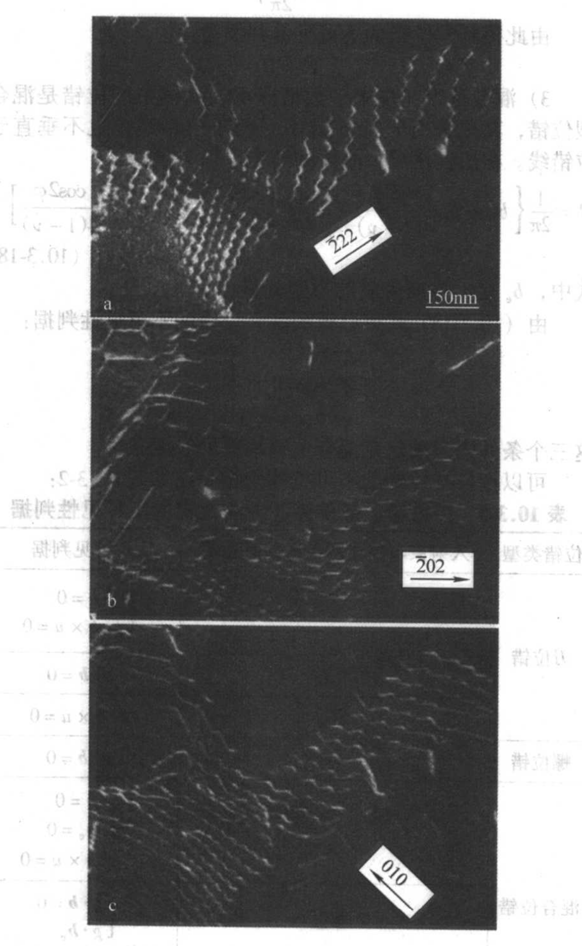


图 10.3-17 位错网络暗场衍衬像

(2) fcc 结构晶体的层错成像

层错是晶体的一种面缺陷。如图 10.3-18 所示，晶体Ⅰ、Ⅱ均为完整晶体，且物相、取向都相同，但晶体Ⅱ相对于晶体Ⅰ在层错平面 PQ 上有一个位移 R，由此导入了一个畸变相位因子 $\alpha = 2\pi \boldsymbol{g} \cdot \boldsymbol{R}$。对于金属材料中最为常见的 fcc 结构而言，层错易于产生在 (111) 面上，其位移矢量满足 $|R| = \pm \frac{1}{3}[111]$。因此可以计算出对于任意给定的 g，畸变相位因子满足关系：

$$\alpha = \pm \frac{2\pi}{3}(h + k + l) = \frac{2n\pi}{3}$$

其中 n 是整数。当 n 是 3 的公倍数时，层错不可见，而在更一般的情况下，是可以看到这种成像衬度的。

根据式 (10.3-10)，可以具体计算出图 10.3-18 的衍射波强度。对于层错面位于深度 t_1 的柱体 AA'，衍射波振幅为：

$$\begin{aligned}\Phi_g &= \frac{i\pi}{\xi_g}\left[\int_0^{t_1}\exp(-2\pi isz)\mathrm{d}z + \int_{t_1}^{t}\exp(-i\alpha)\exp(-2\pi isz)\mathrm{d}z\right] \\ &= \frac{i}{\xi_g s}\exp\left(-\frac{i\alpha}{2}\right)\exp(-\pi ist) \times \left\{\sin\left(\pi ts + \frac{\alpha}{2}\right)\right. \\ &\quad \left. - \sin\frac{\alpha}{2}\exp\left[2\pi is\left(\frac{t}{2} - t_1\right)\right]\right\}\end{aligned}$$

据此，可以得到衍射波的强度：

$$I_g = \frac{1}{(\xi_g s)^2}\left[\sin^2\left(\pi st + \frac{\alpha}{2}\right) + \sin^2\frac{\alpha}{2}\sin\left(\pi ts + \frac{\alpha}{2}\right)\cos 2\pi sz\right]$$

其中 $z = t/2 - t_1$，是缺陷到样品厚度中心的距离。在 α、s、t、ξ_g 都是常量的情况下，层错的衬度是 z 的余弦函数。

图 10.3-19 是碳素钢中层错的衍射衬度像，对应于图 10.3-18 所示的楔形层错结构。

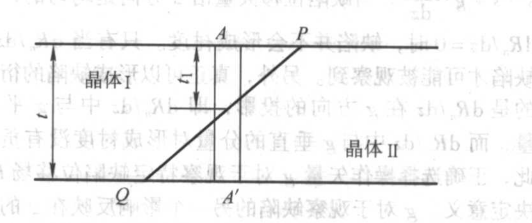


图 10.3-18 层错平面



图 10.3-19 碳素钢中层错的衍射衬度象

3 相位衬度 (Phase Contrast) 理论及高分辨成像技术

从电子显微学发展历史来看，衍衬理论的建立为电子显微术在材料领域的应用奠定了坚实的理论基础，使电子显微术成为了研究晶体材料结构的最强有力的手段之一。但是，需要注意的是，衍衬技术所观察到的缺陷像与缺陷之间的对应关系与通常人们理解的像与物之间的对应关系有所不同，衍衬像与缺陷的结构之间无论是从形态上看还是从成像位置上看都有较大的差异。只有利用衍衬理论才可能建立起显微学与晶体结构之间的相互关系，才可能使人们正确地理解晶体的真实结构。就这个意义上讲，衍衬像与结构之间还缺乏直观性。另一方面，随着人们对晶体材料性质研究的逐步深



入，人们对于晶体结构的研究也就提出了更高的要求，希求得到更高的分辨率，从而能够更直接地“看到”晶体的原子结构。在这种需求的推动下，随着TEM制造技术水平的提高，到了20世纪70年代，终于发展起来了所谓的高分辨电子显微术（High Resolution Transmission Electron Microscopy，HRTEM，或HREM）。利用这一技术，人们可以直接观察晶体内部的结构，甚至直接“看到”原子，而HRTEM的理论基础就是相位衬度。

3.1 相位衬度

当电子波穿过一个很薄的样品时，其能量损失可以忽略不计，而改变的只是电子波的相位，那么这一样品就被称为相位物体（phase-object）。

忽略相对论修正，真空中的电子波波长可表为：

$$\lambda=\frac{h}{\sqrt{2m_0eV}}$$

式中，h为Planck常数，m_0是电子静质量，V是TEM的加速电压，e是电子电量。当电子通过样品，其势能受到晶体势场的影响，在上式中导入了一个势能项$e\varphi_0(r)$（$\varphi_0(r)$：样品中电势能的分布函数）。由此，通过样品后的波长应该是：

$$\lambda'=\frac{h}{\sqrt{2m_0e[V+\varphi_0(r)]}}$$

由此可知通过厚度为t的样品之电子波与在真空中传播的电子波之间的相位差可表为：

$$\alpha=2\pi\int_0^t\left(\frac{1}{\lambda'}-\frac{1}{\lambda}\right)\mathrm{d}z$$

对于大部分透射电镜而言，TEM的加速电压远高于样品内部势场，即有：$V\gg\varphi_0(r)$。因此相位差α表达式可简化为：

$$\alpha\approx\frac{\pi}{\lambda V}\int_0^t\varphi_0(r)\mathrm{d}z=\sigma\varphi_p(x,y)$$

式中，$\varphi_p(x,y)=\int_0^t\varphi_0(r)\mathrm{d}z$是样品沿电子波方向的投影势（projection potential），$\sigma=\pi/\lambda V$是一个对于特定电压而言的常数。

设入射束是一平面波，那么电子波超过样品后的透射函数（transmission function）就可表为：

$$\Psi(r_0)=\Psi(x,y)=\exp(i\sigma\varphi_p) \qquad (10.3\text{-}19)$$

式中，r_0是物平面上的一个二维矢量。

透射函数经过物镜的作用，在物镜后焦面上得到相应的衍射函数（diffraction function）。根据波动光学，衍射函数与透射函数间有关系：

$$\Phi(H)=\mathrm{F}[\Psi(r_0)]$$

其中H是衍射面上的一个二维矢量，F是Fourier变换子。

在理想透镜假设下，成像过程不会造成图像有任何失真，由此在正焦条件下的像平面上的像函数（image function）可表为：

$$\Psi(r')=F^{-1}[\Phi(H)]=\mathrm{F}^{-1}\{F[\Psi(r_0)]\}=\Psi(mr_0) \qquad (10.3\text{-}20)$$

其中r'是像平面上的二维矢量，F^{-1}是逆Fourier变换子。显然，像函数与透射函数之间有着严格的对应关系，是一个放大了m倍的透射函数。据此可以计算像平面上的电子波强度：

$$I(r)=|\Psi(r')|^2=|\exp[i\sigma\varphi_p(mr_0)]|^2=1 \qquad (10.3\text{-}21)$$

亦即对于理想透镜而言，在正焦条件下，一个相位物体将无法产生任何衬度。

但是实际的物镜都是不可能是完全完整的，每一台透射电镜都会对透射函数加以调制，相当于在电子波传播过程中引入了一个调制因子$T(H)$，这一因子完全由TEM的状态所决定。可以用图10.3-20来表示电子波在电镜中传播时在各个阶段的波函数。电子波经过物镜的作用，在后焦面上形

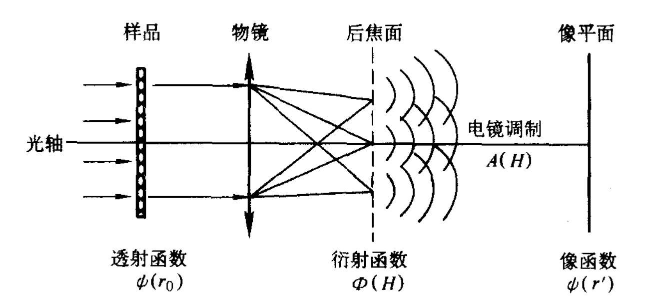


图10.3-20 电子波在电镜中传播时的波函数

成了一系列衍射点，并根据阿贝（Abbe）成像原理，以这些衍射束为次级光源，继续向前传播，相互叠加、干涉，最终在像平面上得到了像函数$\Psi(r')$，这是一个多束成像的过程。在这一过程中，由于TEM的作用，导入了一个调制因子$T(H)$，因此像平面上的像函数可表为：

$$\Psi(r')=\mathrm{F}^{-1}[\Phi'(H)]=\mathrm{F}^{-1}[\Phi(H)T(H)]=\mathrm{F}^{-1}[\Phi(H)]*\mathrm{F}^{-1}[T(H)]$$

式中，$\Phi'(H)=\Phi(H)T(H)$，是考虑到调制作用后的衍射函数。

利用前面的关系，可把此式简化为：

$$\Psi(r')=\Psi(mr_0)*\mathrm{F}^{-1}[T(H)] \qquad (10.3\text{-}22)$$

式中，$*$表示两个函数的卷积。因此，最终的像函数包含着一个由TEM自身所决定的调制因子，$T(H)$，被称之为TEM的衬度传递函数（Contrast Transfer Function，CTF）。由于衬度传递函数的参与，式（10.3-20）显然已不能够成立，而应改写为：

$$I(r)=|\Psi(r')|^2=|\Psi(mr_0)*\mathrm{F}^{-1}[T(H)]|^2=|\exp[i\sigma\varphi_p(x,y)]*\mathrm{F}^{-1}[T(H)]|^2 \qquad (10.3\text{-}23)$$

换言之，在考虑了CTF的作用之后，像强度$I(r)$将成为相位物体势函数的函数，并因势函数的不同而形成衬度。这种衬度即为相位衬度。

3.2 衬度传递函数（CTF）

从式（10.3-23）可知，相位物体的像强度分布与TEM的CTF具有直接的函数关系，要确定像强度就必须首先确定CTF。

$T(H)$可以分为振幅与相位两个部分，即：

$$T(u,v)=A(u,v)\exp[i\chi(u,v)] \qquad (10.3\text{-}24)$$

式中，u，v为二维倒易空间矢量H的两个分量，$A(u,v)$为CTF的振幅因子，$\chi(u,v)$为相位因子。相位变化主要来自于两个因素，一是物镜球差的影响，另一个是物镜离焦量的影响。表征前者的主要参数是物镜的球差系数C_s，对于一台特定的TEM，C_s是常量；而表征后者的主要参量则是离焦量Δf，可由TEM使用者根据需要加以调节。在考虑了两者的综合影响后，可以得到相位因子的解析表达式：

$$\chi(u,v)=\chi_s(u,v)+\chi_D(u,v)=\frac{\pi}{2}C_s\lambda^3(u^2+v^2)^2+\pi\Delta f\lambda(u^2+v^2) \qquad (10.3\text{-}25)$$

式中，$\chi_s(u,v)$、$\chi_D(u,v)$分别是对应于球差与离焦的相位因子，λ是电子波波长。

CTF中振幅项则包含三个影响因子，即：物镜光阑、色差以及束发散度。先讨论物镜光阑的影响。

作为中心对称的理想圆形光阑，利用极坐标，其光阑函数可以写为：

$$P(w)=\begin{cases}1 & r\leqslant r_0\\ 0 & r>r_0\end{cases}$$

式中，$P(r)$ 为实空间物镜光阑函数，r_0' 为其真实半径，光阑被置于物镜后焦面上，可用衍射空间极坐标函数 w 表示光阑函数：

$$P(w)=\begin{cases}1 & w\leqslant u_0\\ 0 & w>u_0\end{cases}$$

式中，u_0 与 r_0 之间满足 $u_0=r_0/\lambda f$，f 是物镜焦距，λ 是电子波波长。如果忽略相位因子以及其他因素的作用，只考虑物镜光阑对衍射函数的调制，则从（10.3-25）式可以获得：

$$\Psi(x',y')=\mathrm{F}^{-1}[\Phi'(u,v)]=\mathrm{F}^{-1}[\Phi(u,v)]*\mathrm{F}^{-1}[P(w)]$$
$$=\Psi(mx',my')*\frac{J_1(2\pi u_0 r)}{\pi r}$$

式中，$r=\sqrt{x'^2+y'^2}$，J_1 为一阶贝塞尔（Bassel）函数，即光阑对于成像的影响是导入了一个一阶贝塞尔函数，像平面的波函数成为透射函数与 J_1 的卷积。贝塞尔函数分布的主峰半高宽为 $0.61u_0^{-1}$，u_0 越小（即光阑半径 r_0 越小），则主峰越宽，意味着物空间的一个点在像空间被扩展得越严重，并由此可以导致物空间中的两个分离的点在像空间中相互重合，难于分辨。因而，由光阑引进的扩展效应导致的物空间中的极限分辨距离为 $0.61u_0^{-1}$，或可写为 $0.61\lambda/\alpha$，其中，孔径角 $\alpha=r_0/f$，由此得到的极限分辨距离与光学中非相干条件下的瑞利（Rayleigh）判据形式上完全相同，光阑越小，则极限分辨距离就越大，可以被观察到的细节就越少。

物镜光阑大小对于成像的另一方面的影响也有必要在此加以说明。作为多束成像的相位衬度技术，根据阿贝理论，只有在所有衍射束都能够无畸变地参与成像的条件下，才可能得到与物完全相同的像。从频谱分析角度看，衍射空间的高频部分，即 u_0 较大部分，携带着物空间中的细节信息。因此，如果使用物镜光阑屏蔽部分高频衍射束，使之无法参与成像，那么图像的分辨率将必然有所下降。在有关质厚衬度技术的部分，我们已经提到采用小物镜光阑可以提高图像衬度。然而，现在我们应该强调指出，使用小光阑是有代价的，它牺牲了 TEM 的分辨率。对于质厚衬度样品，一般情况下要求的分辨率并不很高，因此光阑的选择可以有很大的空间。但是，对于采用相位衬度的高分辨电子显微术而言，小光阑固然也可以提高图像衬度，却付出了降低分辨率的代价。因此，在采用相位衬度技术时，必须在衬度与分辨率之间权衡，选择一个适当的平衡点。

对于 CTF 振幅因子有影响的第二个因素是 TEM 的电流、电压等的不稳定性，这种不稳定性表现为物镜的色差。计算表明色差的影响是在 CTF 振幅项中引进了调制函数

$$G(\alpha)=\exp\left(-\frac{1}{2}\frac{\pi^2\Delta_C^2\alpha^4}{\lambda^2}\right)=\exp\left[-\frac{1}{2}\pi^2\lambda^2\Delta_C^2(u^2+v^2)^2\right]$$

这里

$$\Delta_C=C_c\left[\frac{\sigma^2(V)}{V^2}+\frac{4\sigma^2(I)}{I^2}+\frac{\sigma^2(E)}{E^2}\right]^{1/2}$$

式中，C_c 是 TEM 的色差系数，$\sigma(V)$ 和 $\sigma(I)$ 分别是加速电压和励磁电流的均方差，$\sigma(E)$ 是电子枪发射的电子能量之均方差。

在前面的讨论中，都使用了一个隐含的假设，即入射电子波是平面波。但实际上的入射电子波并非严格平行的，而是以一定发散角入射于样品表面。计算表明非平行光入射对于 CTF 的影响相当于引入了一个指数衰减的因子。设入射束的发散角为 α_c，则由电子会聚而对振幅因子所产生的调制为：

$$S(u,v)=\exp\left\{-\frac{\pi^2\alpha_c}{\lambda^2}[C_s\lambda^2(u^2v^2)^{3/2}-\Delta f\lambda(u^2+v^2)^{1/2}]^2\right\}$$

综合相位因子以及振幅因子中的几个部分，最后可以将 TEM 的 CTF 写为：

$$T(u,v)=A(u,v)\exp[i\chi(u,v)]$$
$$=P(w)G(u,v)S(u,v)\exp[i\chi(u,v)] \qquad (10.3\text{-}26)$$

其中相位因子部分引入了一个随 (u^2+v^2) 增加而作周期振荡的因子，而 $G(\alpha)$ 和 $S(u,v)$ 作为高斯分布函数都将随 (u^2+v^2) 的增加而迅速衰减，是一个包络因子，相当于在系统中引入了一个虚拟光阑。这一虚拟光阑的大小与 TEM 使用状态有关，在一些情况下直接限制了 TEM 的分辨率，特别是对于电气稳定性较差或使用条件不佳的 TEM，即使不使用任何物镜光阑，仅由于色差和束发散度的作用，就可能导致 TEM 分辨率的低下。由于包络因子的作用相当于一个虚拟光阑，或者说真实光阑的作用在一定条件下已经包含在包络因子之中，在相位衬度理论的讨论中往往可以直接用这一包络因子取代物镜光阑函数，而将式（10.3-26）简化为：

$$T(u,v)=G(u,v)S(u,v)\exp[i\chi(u,v)]$$

TEM 的色差、电子波发散度与其灯丝种类有密切关系。现代 TEM 经常使用的灯丝主要有三种，即发叉 W 灯丝、LaB_6 灯丝与场发射（包括冷场、热场）灯丝。发叉 W 灯丝的色差及束发散度最大，因而其 $G(u,v)$、$S(u,v)$ 因子的影响也最为显著，包络曲线的半峰宽最为狭窄，频谱的通频带最狭窄；场发射灯丝的色差及束发散度最优，其通频带最宽；而 LaB_6 灯丝则居于两者之间。

在 u，v 值不太大时，由 $G(u,v)$、$S(u,v)$ 引入的衰减并不严重，可近似取值为 1。此时的 CTF 可近似写为：

$$T(u,v)=\exp[i\chi(u,v)] \qquad (10.3\text{-}27)$$

事实上，另一个对于 TEM 成像质量有巨大影响的因素是物镜的像散（stigmatism）。由于磁透镜磁场的非轴对称性，造成像平面上不同方向上的聚焦状态的不同，从而导致图像的畸变，一般表现为在某一特定方向上的伸展。因此像散的存在对于成像质量有极大关联，在像散较大情况下，永远无法拍摄到高质量的图像。但是，TEM 中都配有消像散器（stigmator），原则上讲利用消像散器可以完全消除物镜像散。检测像散是否存在的最简单的方法就是拍摄正焦条件附近的高倍非晶材料像，并对其进行光学衍射，检测所得到的衍射花样的对称性，即可确定是否存在像散，以及像散的程度。在现有的高分辨理论中都对像散不作专门处理，而认为像散已被校正为 0。

3.3 弱相位物体近似（Weak-Phase Object Approximation，WPOA）

把式（10.3-27）代入式（10.3-23），得到了相位物体的像强度计算公式为：

$$I(r)=|\exp[i\sigma\varphi_p(x,y)]*\mathrm{F}^{-1}\{\exp[i\chi(u,v)]\}|^2$$

仅从此式出发，很难看出像强度与样品结构之间的对应关系。在一定条件下，可以引入弱相位物体近似进一步简化此式。设样品很薄，其投影势满足条件：

$$\sigma\varphi_p(x,y)=\sigma\int_0^t\varphi(r)\mathrm{d}z\ll 1$$

在这一近似成立的前提下，电子波穿过样品后的透射函数式（10.3-19）可改写为：

$$\Psi(r_0)=\exp(i\sigma\varphi_p)=1+i\sigma\varphi_p$$

由此可得到像函数：

$$\Psi(x',y')=1-i\sigma\varphi_p(x',y')*\mathrm{F}^{-1}\{\sin[\chi(u,v)]\}+i\sigma\varphi_p(x',y')*\mathrm{F}^{-1}\{\cos[\chi(u,v)]\}$$

且可以计算像平面上的电子波强度：



$$I(x',y')=\Psi(x',y')\Psi^*(x',y')=1+2\sigma\varphi_p(x',y')*F^{-1}\{\sin[\chi(u,v)]\}+\sigma^2\{\varphi_p(x',y')*F^{-1}[\sin\chi(u,v)]\}^2+\sigma^2\{\varphi_p(x',y')*F^{-1}[\cos\chi(u,v)]\}^2$$

在 WPOW 近似条件下，$\sigma\varphi_p(x,y)\ll 1$，是小量，故此式中含有 $[\sigma\varphi_p(x,y)]^2$ 的各项均可忽略不计。因此，此时的像强度可以表达为

$$I(x',y')=\Psi(x',y')\Psi^*(x',y')=1+2\sigma\varphi_p(x',y')*F^{-1}\{\sin[\chi(u,v)]\}\quad(10.3\text{-}28)$$

式中右边第一项 1 表示透射束的强度，而第二项则表达了由样品的存在而导致的强度变化，根据这一强度变化，可以得到弱相位物体近似条件下的像衬度为：

$$c(x',y')=2\sigma\varphi_p(x',y')*F^{-1}[\sin\chi(u,v)]\quad(10.3\text{-}29)$$

因此在 CTF 函数中，相位因子最终对衬度由贡献的只是其正弦函数部分，而其余弦部分对于成像没有贡献。我们期望图像衬度能够与晶体的结构，即投影势函数，之间有明确的对应关系。为此，需要更进一步讨论一下 $\sin\chi(u,v)$ 的变化。从式（10.3-25）可知，$\chi(u,v)$ 与 C_s、λ、Δf 这三个参量有关。对于一台给定的 TEM 其球差系数 C_s 以及最高加速电压 V 都是确定的，因而在这三个参量中 C_s、λ 都是固定值，可以认为调节改变的只有离焦量 Δf。图 10.3-28 给出了 $V=200$ kV、$C_s=1$ mm 的 TEM 在 $\Delta f=60$ nm，0 nm，-60 nm 情况下的 $\sin\chi(u,v)$ 曲线图。可以发现离焦量的变化对于 $\sin\chi(u,v)$ 的形状有极为巨大的影响。我们希望获得这样一个 Δf，在这个 Δf 条件下，$\sin\chi(u,v)$ 函数能够具有较宽的通频带，且在这一通频带中，$\sin\chi(u,v)$ 的值尽可能接近于 1，即此时有

$$\sin\chi(u,v)\approx 1$$

将此式代入式（10.3-29），即可得到：

$$c(x',y')=2\sigma\varphi_p(x',y')*F^{-1}[1]=2\sigma\varphi_p(x',y')*\delta(0,0)=2\sigma\varphi_p(x',y')\quad(10.3\text{-}30)$$

即：在这一特定离焦条件 Δf 下，相位衬度与样品的投影势之间存在正比关系，投影势越大，则衬度越大，对应于图像中越黑的地方。因此，在弱相位物体近似条件下，如果我们可以选择一个适当的离焦量 Δf，在原则上就可以获得衬度与样品结构之间具有完全一一对应关系的高分辨像，这种特殊的高分辨像被称之为晶体结构像，或原子像。但是在其他离焦量情况下的高分辨像衬度与晶体结构之间并不存在如式（10.3-30）所示对应关系。在一般情况下，由于 $\sin\chi(u,v)$ 函数的振荡，可以改变处于不同空间频率范围内的衍射波之相位、调制其振幅（参见图 10.3-21 中 $\Delta f=0.60$ nm 的情况），从而使图像衬度发生极大的改变。此时，这些高分辨像已无法正确地显示出轻重原子列的位置，而只能反映出晶体的平移周期性。这种高分辨像一般被称为晶格像。绝大部分高分辨像是晶格像，而结构像是晶格像的一个特例，只有在正确地选择了合适的 Δf 情况下，才有可能得到晶体的结构像。因此，为得到晶体的结构像最重要的问题就成为如何找到能够使式（10.3-30）成立的离焦量 Δf。

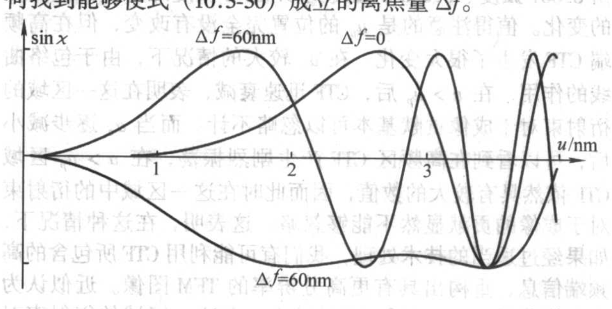


图 10.3-21

在 $\chi(u,v)$ 的表达式（10.3-25）中，考虑到磁场是完全轴对称的，可以用一维的 u 取代二维 u、v。引进新函数：

$$D=\frac{\Delta f}{\sqrt{C_s\lambda}};\quad u'=C_s^{1/4}\lambda^{3/4}u$$

可以将（10.3-25）改写为：

$$\chi(u')=\pi\left\{\frac{1}{2}u'^4-Du'^2\right\}\quad(10.3\text{-}31)$$

当 u' 较小时，取负值的二次项起主导作用，而当 u' 值较大时，四次项将起主导作用。此式的极值条件为：

$$\frac{d\chi}{du'}=\pi(2u'^3-2Du')=0$$

即：

$$u'=0,\text{或 } u'=\pm(D)^{1/2}\quad(10.3\text{-}32)$$

选取 $\chi(u')=-\dfrac{8n+3}{4}\pi$（$n=0,1,2,3\cdots$），此时 $\sin\left[-\dfrac{3}{4}\pi\right]=-\dfrac{\sqrt{2}}{2}=-0.707$，系统的最低传输效率为 0.707。这里 $\chi(u')$ 值的选择有一定的任意性，不同的选择方法，可能导致微小的差异。将此关系与（10.3-32）代入（10.3-31）式，可以解出此时的 D 值应为：$D_n=-\sqrt{\dfrac{8n+3}{2}}$，或由 D_n 的定义而得出：

$$\Delta f_n=-\sqrt{\frac{8n+3}{2}}\sqrt{C_s\lambda}$$

即：当离焦量满足此关系式时，TEM 具有较宽的通频带，选择不同的 n，将产生不同级的通频带，当 $n=0$，为 0 级通频带，有

$$\Delta f_S=-1.2\sqrt{C_s\lambda}\quad(10.3\text{-}33)$$

对应于 0 级通频带的离焦量 Δf_S 被称为谢尔泽（Scherzer）聚焦条件，在这一条件下式（10.3-30）能够得到最好的实现，因此又被称为最佳欠焦量。在这一条件下，才有可能得到真正的晶体结构像。图 10.3-22 显示了一张在谢尔泽条件下 $TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$ 晶体沿［010］方向的结构像。从此图中可以清晰地看到各个金属原子列沿［010］方向的投影，并发现越重的原子列越黑，显现出更高的图像衬度。但是，由于 TEM 分辨率的限制，图像中并未能显示出轻原子 O 的衬度。因此，此像还不是真正严格的意义上的晶体结构像。

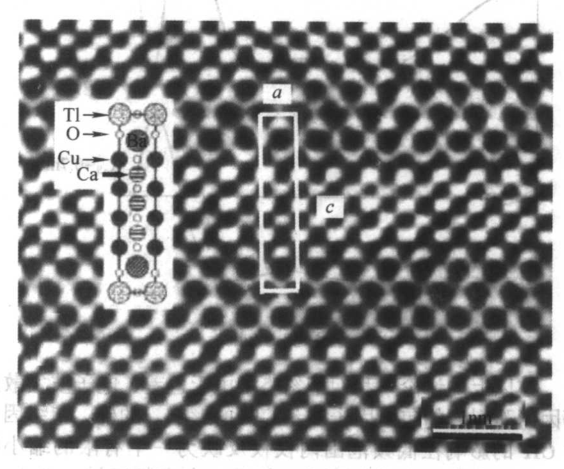


图 10.3-22　结构像

从式（10.3-33）可以看出对于不同加速电压、不同球差系数的 TEM，其最佳欠焦量应该是不同的，因而其通频带的带宽也就必然不同。图 10.3-23 显示了在谢尔泽聚焦条件下，具有相同球差系数但不同加速电压的 TEM 之 $\sin\chi(u,v)$

的变化。图 10.3-24 则显示了在谢尔泽聚焦条件下，具有相同加速电压但不同球差系数的 TEM 之 sinχ（u，v）的变化。显然，当加速电压增加或球差系数减小时，通频带都明显地展宽，其物理意义将在后面作进一步讨论。

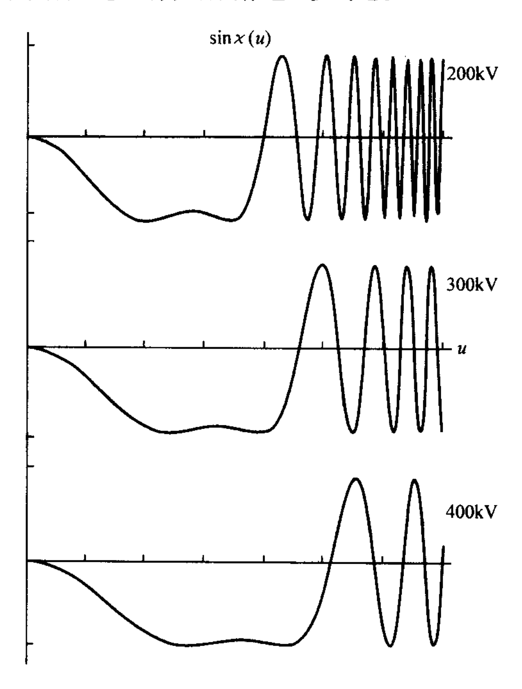


图 10.3-23

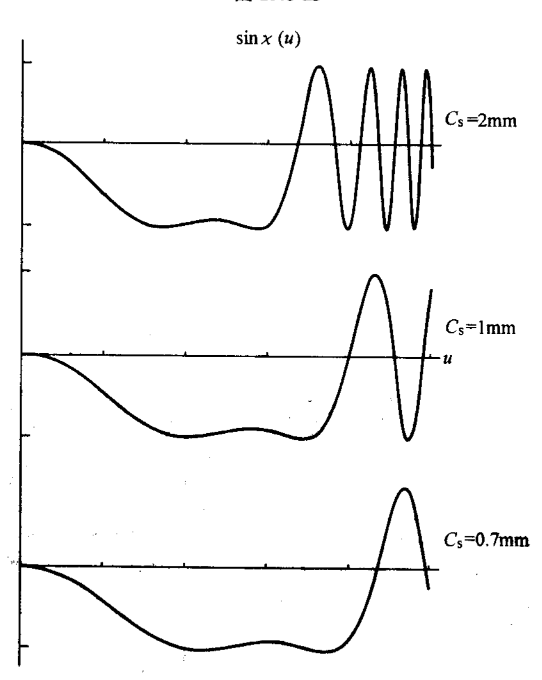


图 10.3-24

在以上的讨论中我们都忽略了由于色差、电子波发散度等因素而引起的包络因子对于 CTF 的影响。的确，包络因子对 CTF 的影响在低频范围内仅仅反映为一个有限的缩小因子，对于成像没有太大影响。但是，在高频区域，G（u）、S（u）将迅速衰减，导致高频部分衍射束的强度对于成像的贡献趋近于 0，从而造成成像质量的下降。图 10.3-25 中细实线为 CTF 中的 sinχ（u，v）部分，虚线为包络线，把包络线的作用最终计算在内的 CTF 由粗实线表示。可以看出，在低频端，即 $u \leqslant 3.3$（/nm）时，CTF 与 sinχ（u，v）的差别极为有限；当 $u > 4.0$（/nm）后，由于包络因子的作用 CTF 急剧减小，与 sinχ（u，v）因子出现了巨大差异。

3.4　相位衬度下的分辨率

对于 TEM 而言，一个最为重要的参数就是分辨率，有时又称为分辨本领。在相位衬度条件下，我们通常关心的分辨率主要是点分辨率以及信息分辨率。

（1）点分辨率（point-to-point resolving power）

点分辨率 d_p 可以定义为在谢尔泽条件下，sinχ（u）函数除原点外，第一次通过 0 点时的 u_p（参见图 10.3-25）之倒数，即：

$$d_p = 1/u_p \tag{10.3-34}$$

为求出 u_p，将（10.3-33）代入（10.3-25）式，且令 χ（u_p）＝0，由此得到：

$$u_p = \sqrt{2.4}C_s^{-1/4}\lambda^{-3/4}$$

再由关系（10.3-34），即可得到 TEM 的点分辨率为：

$$d_p = 0.65C_s^{1/4}\lambda^{3/4} \tag{10.3-35}$$

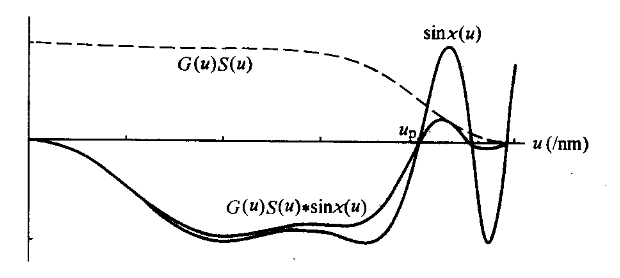


图 10.3-25

点分辨率 d_p 是电子显微镜最重要的性能参数，决定了一台 TEM 在拍摄高分辨电子显微像时的图像质量。从式（10.3-35）可以清晰地看到，一台 TEM 的点分辨率主要取决于两个因素，即物镜球差系数与 TEM 的电子波波长，而电子波波长完全由 TEM 的加速电压所决定。因此，提高 TEM 分辨率的方法只有两个，一是提高 TEM 的加速电压，缩短电子波波长；二是减小物镜的球差。从图 10.3-23 可以发现，当加速电压从 200 kV 增加到 300 kV、400 kV 时，由 sinχ（u）决定的通频带带宽明显增加，向高频端移动，从而导致 u_p 的增加，d_p 的下降，提高了点分辨率。类似的，在图 10.3-24 中，C_s 的减小也能显著地提高 TEM 点分辨率。

（2）信息分辨率（information resolving power）

随着现代 TEM 制造技术的提高，电气系统的稳定性特别是电子波的发散度等性能都在得到改善，因此包络衰减的幅度得到很大的改善。特别是在场发射电子枪 TEM 的逐步普及的今天，这一现象尤为显著。这就直接使 sinχ（u）在高频端对于成像的贡献成为了一个不可忽视的因素。图 10.3-26 显示了在其他条件完全不变情况下，电子波发散度由 0.001 弧度、0.000 6 弧度到 0.000 2 弧度时衬度传递函数的变化。值得注意的是 u_p 的位置完全没有改变，但在高频端 CTF 发生了很大变化。在 α_c 较大的情况下，由于包络曲线的作用，在 $u > u_p$ 后，CTF 迅速衰减，表明在这一区域的衍射束对于成像贡献基本可以忽略不计。而当 α_c 逐步减小后，可以看到在高频区 CTF 产生剧烈振荡，在 $u > u_p$ 区域 CTF 依然具有较大的数值，因而此时在这一区域中的衍射束对于成像的贡献显然不能够忽略。这表明，在这种情况下，如果经过适当的技术处理，我们有可能利用 CTF 所包含的高频端信息，重构出具有更高分辨率的 TEM 图像。近似认为当包络曲线 <0.1 以后，CTF 过小，在这一区域的衍射束对于成像基本无贡献，那么，我们可以定义一个 u_i 对应于 TEM

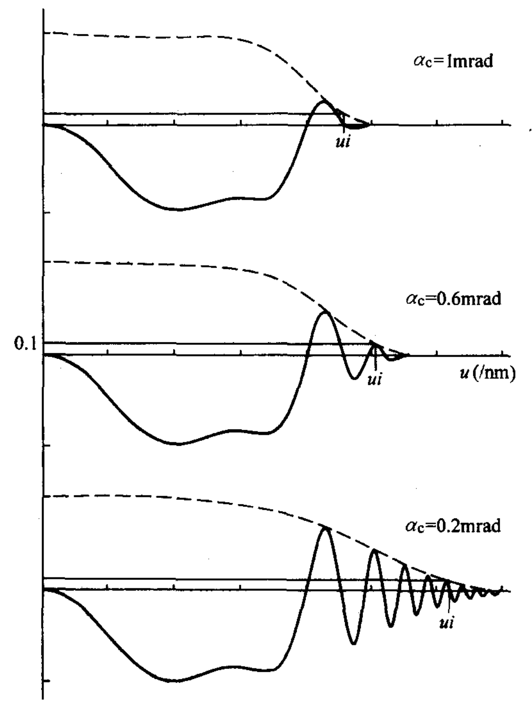


图 10.3-26

的信息分辨率，

$$d_i = 1/u_i \tag{10.3-36}$$

式中 u_i 满足：

$$G(u_i)S(u_i) = 0.1$$

对于现代 TEM，如果使用发叉 W 灯丝，其束发散角 α_c 大致为 1 mrad，如果使用 LaB_6 灯丝，$\alpha_c \sim 0.5$ mrad，而场发射枪的 $\alpha_c \sim 0.1$ mrad。由此可以看出使用场发射枪的 TEM 其信息分辨率大大优于常规 TEM，而正是这点对于场发射枪 TEM 的使用带来一个技术问题。对于常规发叉 W 灯丝或 LaB_6 灯丝 TEM，由于存在较大的包络衰减，引入了一个半径较小的虚拟光阑，在高频区域的衍射束实际上基本不能够参与成像，即使在实际上并未使用物镜光阑。但是对于场发射枪 TEM，相应的虚拟光阑半径要大很多，因而大量高频衍射束都将参与成像。从图 10.3-26 可以看出，高频部分的 CTF 是一个剧烈变化的振荡函数，这意味着参与成像的高频衍射束相位会受到 CTF 调制，而不断地改变符号，从而使显微像衬度发生完全不同于 $u < u_p$ 区的变化，导致关系式 (10.3-30) 失效，即此时的像衬无法直接正确地反映轻重原子列的投影势。因此，为避免这一现象出现，此时最好选择一个适当的物镜光阑，将可能参与成像的高频反转相位波阻挡于光阑之后，使之不参与实际成像，从而保证在谢尔泽条件下高分辨像与结构投影势之间可能的线性关系。但这并不总意味着高频衍射束参与成像是一件坏事。实际上，如果我们采用一些特别图像处理技术，就有可能从含有高频衍射束分量的高分辨像中提取更高的分辨率信息，从而获得含有更多结构细节的高质量结构像。这种图像处理技术目前仍在研究、发展中，在使用方面还需要大量的专业知识，还难于在工作中为普通电镜使用者所掌握。

3.5　相位衬度的动力学处理：多层法

在弱相位物体近似条件下，式 (10.3-30) 给了一个完美的晶体结构-高分辨图像之间的对应关系，根据这一关系，应该可以很方便地从高分辨像上直接分辨出轻重原子列的位置，进而确定晶体的结构。由此看来，高分辨像应该是确定晶体结构最有效的手段。然而，事情并非如此简单，最根本的原因在于 WPOA 成立所要求的条件过于苛刻。可以对 WPOA 成立的具体要求进行一个简单的估算。弱相位物体近似成立的条件是样品满足关系式 $\sigma\varphi_p = 1$，对于一台 200 kV 的透射电镜，该关系式可以量化为：

$$\varphi_p(x,y) = \int_0^t \langle\varphi_0\rangle dz = \langle\varphi_0\rangle t \ll \frac{1}{\sigma} = \frac{\lambda V}{\pi} = 120\ \text{V}\cdot\text{nm} \tag{10.3-37}$$

对于大多数无机晶体而言，其平均内部势能 $\langle\varphi_0(r)\rangle$ 大约为 20 V，将此值代入式 (10.3-37)，可以得到 WPOA 成立的条件为：

$$t \ll 6\ \text{nm}$$

即使我们把远远小于的定义放宽，比如说认为是 $\frac{1}{4} \times 6$ nm，那么可知 WPOA 成立的条件是样品厚度沿着电子波方向不超过 1.5 nm！当样品极薄时，TEM 图像上的信噪比会变得很低，同时在 TEM 中样品还会被污染，从而会进一步加剧信噪比的降低。因此，从实验角度上讲，对于大部分无机材料而言，我们所拍摄的绝大部分高质量高分辨电子显微像都不能很好地满足弱相位物体近似条件，如图 10.3-27 所示的结构像只是在一些特殊条件下的特例，而不具备普遍意义。

从物理上看，关系 $\sigma\varphi_p = 1$ 成立的前提正是满足运动学条件，而在透射函数的展开过程中我们忽略了含有 $(\sigma\varphi_p)$ 二次项以上的高阶项。这些高阶项正反映了动力学效应的存在。在前面关于衍衬理论的章节中我们已经反复强调了在电子与物质相互作用过程中，动力学效应的重要性。在讨论相位衬度理论时也必须认真地对电子波在穿透样品过程中的多次散射问题加以考虑。实际上，目前已有多种动力学处理方法，但最为常用的方法依然是 20 世纪 50 年代由 Cowley、Moodie 所提出的多层法（multi-slice method，或 Cowley-Moodie method）。

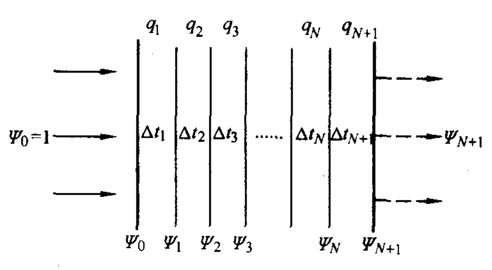


图 10.3-27

如图 10.3-27 所示，设想将一个厚度为 t 的样品分为 $N+1$ 个薄层，每一层的厚度为 Δt_n。沿着入射束方向将每一层中原子电势能投影到这层的底部，并用 q_n 表示第 n 层的透射函数。假设入射波为一平面波，$\Psi_0(r) = 1$，那么入射波进入晶体第一层，传播距离 Δt_1 后，最终离开第一层的波函数应为：

$$\Psi_1(r) = q_1(r)[\Psi_0(r) * p_1(r)] = q_1(r)\Psi_0(r) = q_1(r)$$

式中，$p_n(r)$ ($n = 1, 2, 3, \ldots$) 是所谓 Fresnel 传播函数 (Fresnel propagation function)，可表为：

$$p_n(r) = \frac{i}{\lambda\Delta t_n}\exp\left[-\frac{i\pi r^2}{\lambda\Delta t_n}\right]$$

该波在晶体中传播了距离 Δt_2，到达第二层底部时的波函数成为

$$\Psi_2(r) = q_2(r)[\Psi_1(r) * p_1(r)] = q_2(r)[q_1(r) * p_1(r)]$$

与此类似，通过第三层后的波函数是

$$\Psi_3(r) = q_3(r)[\Psi_2(r) * p_2(r)]$$
$$= q_3(r)\{q_2(r)[q_1(r)] * p_2(r)\}\} * p_1(r)$$

更为一般地，可以有：

$$\Psi_{n+1}(r) = q_{n+1}(r)[\Psi_n(r) * p(r)] = q_{n+1}(r)\{q_n(r)[[\Psi_{n-1}(r) * p_{n-1}(r)] * p_n(r)]\}$$

因此，当电子波通过整个样品后透射波函数可以表为：

$$\Psi_{N+1}(r) = q_{N+1}(r)[\Psi_N(r) * p_n(r)] = q_{N+1}(r)[q_N(r)\cdots[q_2(r)[q_1(r) * p_1(r)] * p_2(r)] * \cdots * p_N(r)] \tag{10.3-38}$$

在透镜后焦面上的衍射波函数应该是（10.3-38）式的傅立叶变换，即有：

$$\Phi(H) = F[\Psi_{N+1}(r)] = F\{q_{N+1}(r)[\Psi_{N+1}(r) * p_N(r)]\}$$
$$= Q_{N+1}(H) * [\Phi_N(H)P_N(H)]$$
$$= Q_{N+1}(H) * \{Q_N(H) * \cdots * Q_2(H) * [Q_1(H)P_1(H)]P_2(H)\cdots P_N(H)\}$$

式中，$Q_n(H) = F[q_n(r)]$，$\Phi_n(H) = F[\Psi_n(r)]$以及$P_n(H) = F[p_n(r)]$。考虑到衬度传递函数$T(H)$的作用，像平面上的像函数应为：

$$\Psi(r') = F^{-1}[\Phi_{N+1}(H)T(H)]$$
$$= F^{-1}[\Phi_{N+1}(H)] * F^{-1}[T(H)]$$

由像函数可以最终计算出像平面上的像强度：

$$I(r') = |\Psi(r)'|^2 = |F^{-1}\{Q_{N+1}(H) * [Q_N(H) * \cdots * Q_2(H) * [Q_1(H)P_1(H)]P_2(H)\cdots P_N(H)]\} * F^{-1}[T(H)]|^2 \tag{10.3-39}$$

多层法给出了一个很好的描述实际 TEM 中电子波传播的物理过程模型。虽然在表达式（10.3-39）中无法直接看到像衬与实际晶体结构间的一一对应关系，但是在今天这并不防碍用计算机对高分辨像进行像模拟计算。只要知道晶体的晶体学参数，如晶胞参数、原子位置、占有率等参数，那么给定一个电子波入射方向以及 TEM 的各个参数，就可以利用式（10.3-39）对晶体的高分辨像进行模拟计算了。事实上，现今世界上绝大部分的高分辨像模拟计算程序都是基于多层法的思想而编制的。长期的实践表明，基于多层法的计算程序可以很好地描述电子波在晶体内部传播的物理过程，得到与实验高度符合的模拟计算像。由于动力学效应的出现，关系式（10.3-30）完全失效，此时，即使是在最佳欠焦条件下拍摄的照片，其衬度与晶体结构之间也不再存在简单的投影势-衬度间的直接对应关系了。要正确的解释图像，就必须通过像计算，并与实验像对比，从而决定不同原子列在高分辨像上的衬度。

3.6 高分辨像技术的应用

与其他一些晶体结构研究技术相比，高分辨电子显微术的一个最主要的优越性在于我们可以在适当条件下直接“看”到原子尺度上的晶体结构。目前在材料研究领域中，高分辨电子显微技术主要被应用于晶体结构、晶体缺陷以及界面结构等方面的研究。

20 世纪 80 年代中期，材料科学研究取得了一个重大的进展，即发现了高温氧化物超导体。在对高温超导体的晶体结构研究工作中，高分辨电子显微技术曾经起过重大作用。图 10.3-28 显示了 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$（简称 Bi-2212 相）高温超导相沿［100］与［010］方向的高分辨像及基于多层法的模拟计算像。作为一种新超导相，其晶体结构在当时完全未知。从图 10.3-28a 可以清晰地看到晶体中的调制结构，依据这一结构信息，研究人员建立相应的结构模型，如图 10.3-31 所示。由于该晶体具有沿 *ab* 面的镜像对称性，所以图 10.3-29 只给出了 *c*/2 晶胞中的原子位置。根据这一结构模型和相应的高分辨像，可以大致确定晶体中的原子位置，从而确定晶体结构。使用这一晶体模型，利用多层法的图像模拟计算程序，可以对 Bi-2212 相的高分辨像进行模拟计算。计算结果如图 10.3-28 中的插图所示。可以发现模拟像与实验像的匹配相当好，表明该结构模型与晶体实际结构符合得很好。因此图 10.3-29 所示结构是 Bi-2212 相的较为真实的描写。由于 HRTEM 计算像对于一些结构参数不太敏感，因而很难用 HRTEM 像来严格确定晶体结构，而只能给出一个大致的结构模型。进一步的精密结构一般需要用 X 射线衍射或中子衍射技术确定。

总体来说，用 HRTEM 技术确定未知晶体结构是一个相当复杂的过程，需要进行大量的分析、猜测、尝试。一般而言，为确定一个未知晶体结构，需要下面几个步骤。

1）收集衍射数据　通过收集电子衍射、X 射线衍射数据，确定晶体的晶胞参数，同时尽可能的找寻是否有类似的已知结构，可以用于参考。

2）拍摄高质量的高分辨电子显微像　高质量的高分辨像是进行结构解析的基础，是否能够从图像上得到正确的结构信息，很大程度上取决于图像的质量。所谓高质量图像主要是指晶体取向、样品厚度及 TEM 欠焦量等参数都适合的条件下的高分辨像。

3）构造晶体结构模型　建立正确的晶体结构模型是确定结构的关键，如果能够从衍射信息中得到启发将对结构确定提供巨大帮助，同时，研究人员如具有相关晶体化学知

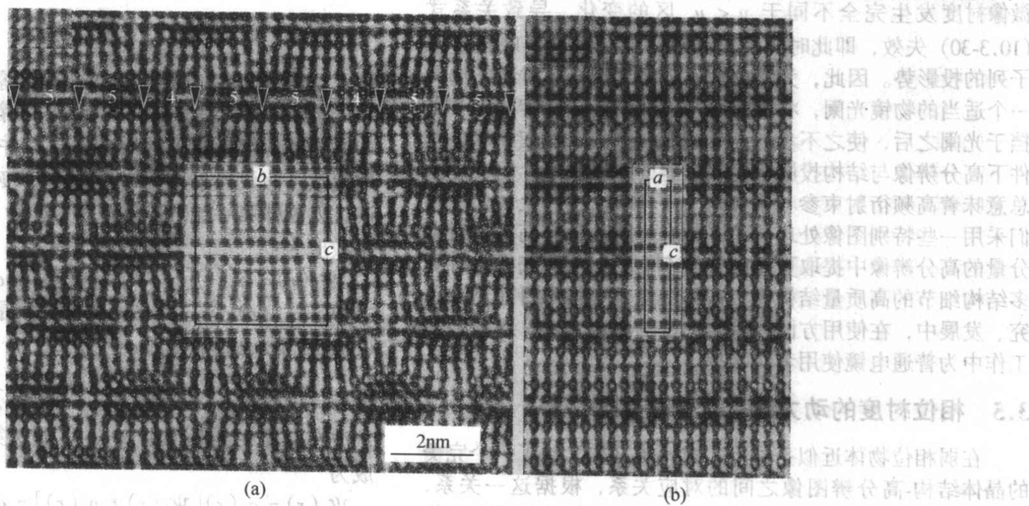


图 10.3-28　Bi-2212 的高分辨像和模拟计算



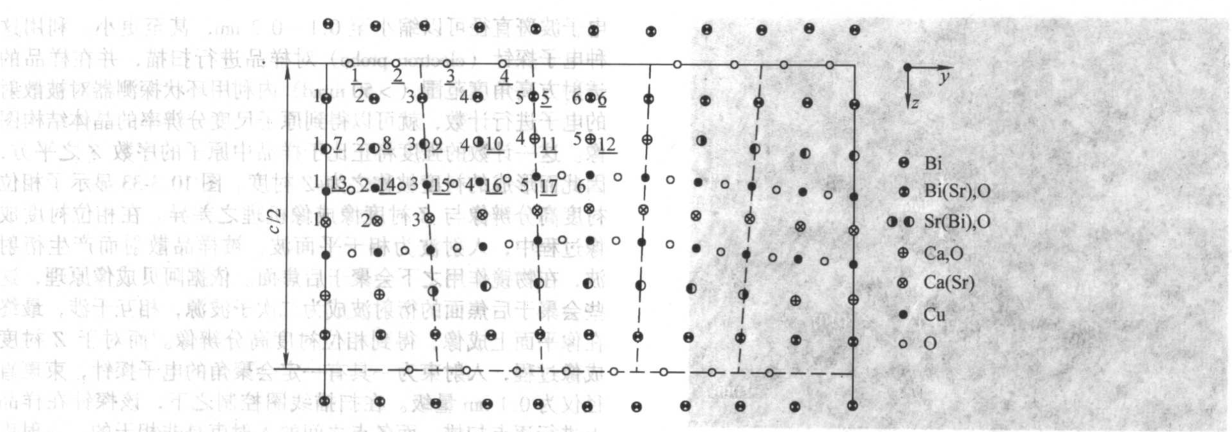


图 10.3-29 c/2 晶胞中的原子位置

识，会对建立正确的结构模型起很大作用。

4）像模拟计算 只有通过像模拟计算，比较实验像与模拟像，才可能真正判别所建立的晶体结构模型是否正确。如果计算像与实验像存在重大偏差，就意味着：①结构模型存在问题；②实验像的质量存在问题。这时就需要重新拍摄、分析高分辨像，建立新的结构模型。

作为研究晶体缺陷的强有力手段，HRTEM 可以直接观测到晶体中的结构缺陷，给出相当直观的图像。图 10.3-30 显示了一张硅晶体中的层错偶极子的高分辨晶格像。图 10.3-30b 中的两个扩展位错沿箭头所示方向相向运动，产生相互作用，最终形成了图 10.3-30a 中 AB 所示的 Z 型层错偶极子。与衍衬像不同，高分辨像直接给出了晶体缺陷的实际位置以及相应的几何尺度，而不会出现在衍衬像中在存在的位置偏离以及几何形变的问题。根据这一图像，可以建立起缺陷形成、运动模型，对于缺陷的产生、运动机理给出一个更为清晰的物理图像。



图 10.3-30 硅晶体中层错偶极子的高分辨晶格像

图 10.3-31 是一张 InGaAs/GaAs 外延界面沿［110］方向的高分辨像，一对水平箭头指示了界面的位置。由于 In 的离子半径较大，因此 In 掺杂将导致晶胞参数的增加，从而导致在界面处出现了晶格失配，引起了内应力。这种内应力最终可能以位错形式释放出来。在图 10.3-31 中心处沿着箭头所示方向可以清晰地看到一个纯刃位错，其柏格斯矢量为 $b = a/2$［110］，位错核心位置由符号“⊥”所示。这张照片使用了装备着专门的球差校正器的 TEM，其点分辨率达到了 0.13 nm，而在 GaAs 晶体中 Ga、As 原子的距离为 0.14 nm，恰好可以被这台 TEM 所区分，因此在右下角的插图中在箭头所指之处可以看到分开的 Ga、As 原子。

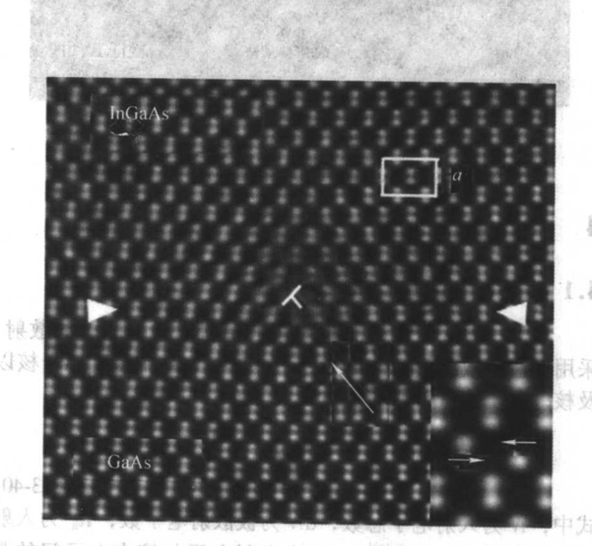
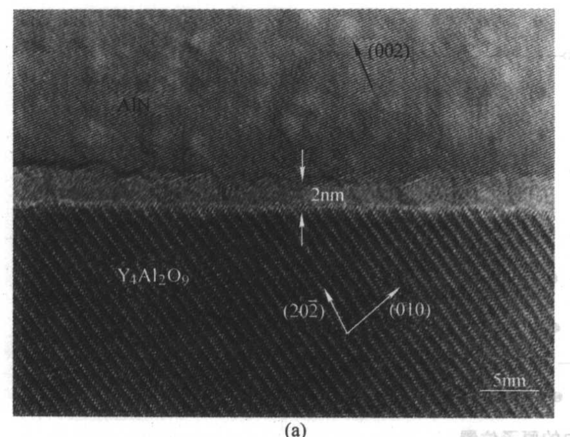


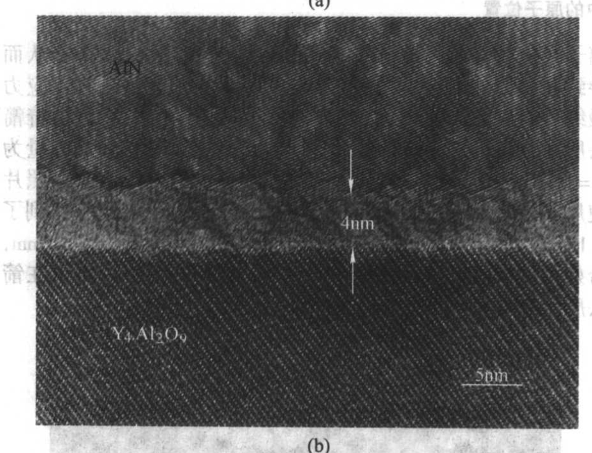
图 10.3-31 InGaAs/GaAs 外延界面沿［110］方向的高分辨像

图 10.3-32 是 AlN- $Y_4Al_2O_9$ 复合陶瓷材料中 AlN-$Y_4Al_2O_9$ 晶粒间界的高分辨像。在图 10.3-32a 中的晶界处可以十分清楚地看到一个宽度大致为 2 nm 的非晶区。实际上当电子波刚刚照射到这一晶界上时，这一非晶区并不明显存在，但在电子波的辐照之下可以迅速增加，只在 20 ~ 30 s 内就达到了 2 nm，之后生长速度明显下降。图 10.3-32b 是一张同一区域经过较长时间电子辐照的晶界高分辨像，其非晶区已经扩展到大约 4 nm 左右了。可以清晰地看出非晶化只是在 AlN 相晶粒中进行，而 $Y_4Al_2O_9$ 相晶粒的边界没产生任何变化，极为稳定。最终这种由电子辐照而造成的非晶区扩展达到一个稳定态，进一步的辐照已经无法使非晶区继续扩展，标志着两相晶界已达到达到了一个新的稳定态。这种由电子波辐照而诱导出的非晶化过程反映了该样品中 AlN-$Y_4Al_2O_9$ 晶界的弱联结状态，在边界附近的 AlN 是一种亚稳相。这种晶界结构状态对于复合材料的机械性能显然会产生不可忽视的影响。





(a)



(b)

图 10.3-32　AlN-$Y_4Al_2O_9$ 晶粒间界的高分辨像

4　其他成像技术

4.1　Z-衬度成像技术

当电子波入射到样品时，电子受到样品中原子的散射。采用卢瑟福散射模型，可知电子在这一过程中受到原子核以及核外电子的散射，其散射角大于 θ 的总散射几率为：

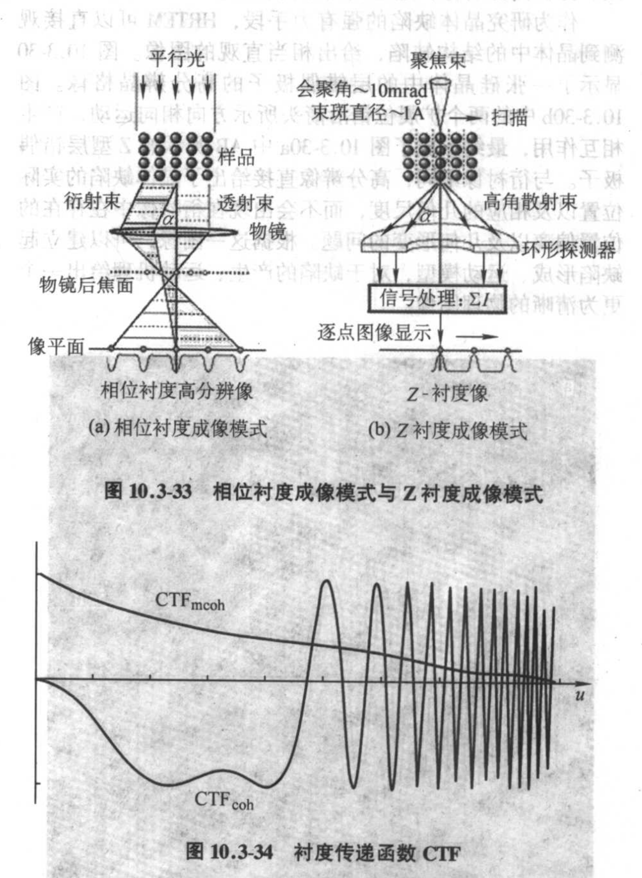
$$\frac{dN}{N}=\frac{\rho A}{W}(\pi R_n^2+Z\pi R_e^2)t=\pi\frac{\rho A}{W}\frac{Z^2e^2}{V^2\theta^2}\left(1+\frac{1}{Z}\right)t \tag{10.3-40}$$

式中，N 为入射电子总数，dN 为被散射电子数，R_n 为入射电子与原子核间的距离，R_e 为入射电子与核内电子间的距离，A 为阿伏加德罗常数，ρ 为物质密度，W 为物质的原子量，V 为加速电压，t 为样品厚度，Z 为原子序数。右边括号中第一项对应于原子核的散射贡献，而第二项对应于电子的散射贡献。一般而言，原子核对电子的散射是弹性散射，而电子对电子的散射是非弹性散射。除了对于 H、He、Li、Be、B 等极少量的几种元素外，可以有 $\frac{1}{Z}\ll 1$。因此对于绝大多数样品而言，入射电子被样品散射后散射角大于 θ 的总散射几率可以简化为：

$$\frac{dN}{N}\approx\pi\frac{\rho A}{W}\frac{Z^2e^2}{V^2\theta^2}t\propto Z^2$$

即：电子被散射后散射角大于 θ 的总散射几率正比于 Z 的二次方。

常规 TEM 设备可以附加一个扫描附件，成为扫描透射电子显微镜（Scanning Transmission Electron Microscope, STEM）。在增加了这一附加之后，电子波也可以如同扫描电镜一样，在样品上进行逐点扫描。对于现代场发射 TEM，其电子波斑直径可以缩小至 0.1～0.2 nm，甚至更小。利用这种电子探针（electron probe）对样品进行扫描，并在样品的透射方高角度范围（>50 mrad）内利用环状探测器对被散射的电子进行计数，就可以得到原子尺度分辨率的晶体结构图像。这一计数的强度将正比于样品中原子的序数 Z 之平方，因此而形成的衬度被称之为 Z 衬度。图 10.3-33 显示了相位衬度高分辨像与 Z 衬度像成像机理之差异。在相位衬度成像过程中，入射波为相干平面波，被样品散射而产生衍射波，在物镜作用之下会聚于后焦面。依据阿贝成像原理，这些会聚于后焦面的衍射波成为二次子波源，相互干涉，最终在像平面上成像，得到相位衬度高分辨像。而对于 Z 衬度成像过程，入射束为一具有一定会聚角的电子探针，束斑直径仅为 0.1 nm 量级。在扫描线圈控制之下，该探针在样品上进行逐点扫描，而各点之间的入射束是非相干的。入射束被局域原子列散射，并产生部分相应的高角度散射电子。这些被散射到高角度的电子被环形探测器接收、处理，最终形成对应于样品上逐点散射强度的高分辨 Z 衬度像。由于使用了非相干照明，Z 衬度的衬度传递函数 CTF 是一个单调递减函数，始终为正数，如图 10.3-34 所示，而使用了相干照明的相位衬度，其 CTF 则是一个振荡函数。



(a) 相位衬度成像模式　　(b) Z 衬度成像模式

图 10.3-33　相位衬度成像模式与 Z 衬度成像模式

图 10.3-34　衬度传递函数 CTF

从硬件方面看，获得 Z 衬度图像需要一些特殊 TEM 附件：①STEM 附件；②环形探测器；③埃级电子探针。从图 10.3-35 可以发现，Z 衬度像中完全没有透射束参与，因而 Z 衬度是一种完全的暗场成像技术，又被称为高角度环形暗场（High Angle Annular Dark Field, HAADF）像。与相位衬度高分辨像相比，这一技术具有以下特点：

1）分辨率较高　在使用相干束成像的相位衬度高分辨像中，其分辨极限为 $0.66C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$，而使用非相干照明的 Z 衬度像之分辨极限为 $0.43C_s^{1/4}\lambda^{3/4}$。显然，使用非相干照明的 Z 衬度像具有更高的分辨率。



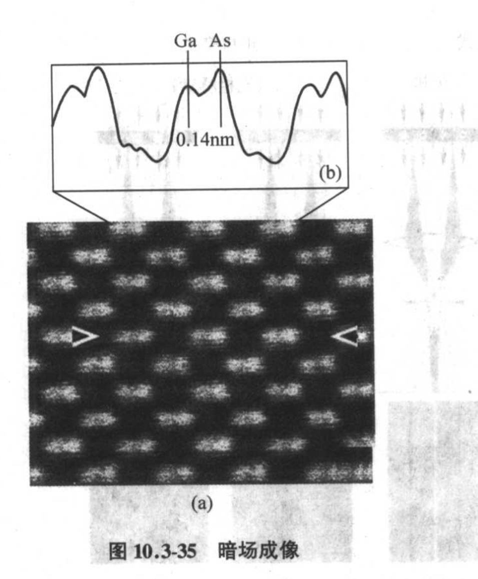


图 10.3-35 暗场成像

2）可直接解释图像 对于相位衬度成像，其最终衬度为CTF所调制并受到样品厚度的极大影响。由于样品厚度很难精确测定，而物镜的离焦量也无法简单确定，所以一般而言要正确地解读相位衬度高分辨像有一定难度，特别是对于未知结构。对于 Z 衬度，其CTF始终为大于0的正数，这就保证了不会出现所谓衬度翻转现象，因此图像的解释就大为简化。

3）成分敏感性较高 在相位衬度情况下，即使是理想的WPOA情况，衬度是正比于原子列投影势。而在 Z 衬度情况下，图像强度正比于 Z 之平方，由此大大提高了图像衬度对于原子序数的敏感性，使得我们更易于从图像中获取原子序数信息，确定原子列位置。

图10.3-35是GaAs晶体［110］方向的 Z 衬度原子像，其中白点对应于原子位置。沿着图10.3-35a中一对箭头所示位置进行强度扫描，可以得到图10.3-35b。这张图清晰地显示出两个哑铃状白点之强度差，而这一差别就表示了原子序数为31的镓与33的砷的不同位置。这两个原子之间的距离此时仅为0.14 nm。对比此图与图10.3-32，可以发现尽管这两张图的分辨率极为接近，但在相位衬度高分辨像上镓、砷两种原子列的衬度几乎没有任何差别，因而我们无法通过图10.3-31来确定这两种原子位置。而在图10.3-35a中，镓、砷之衬度差已基本达到肉眼可以区分的程度。

图10.3-36是MgO晶体24°<001>倾斜晶界，该晶体含有少量Ca原子杂质。在晶界处（由向上箭头所示），可以发现一系列显著更亮的白点，表明该处的原子之序数应大于

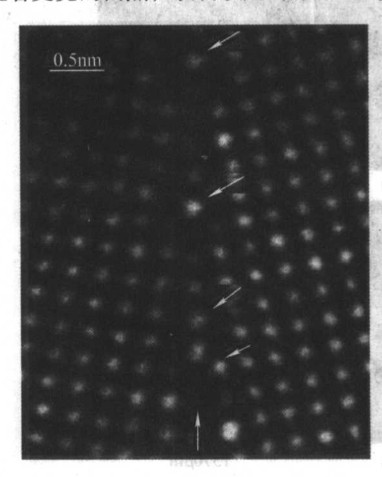


图 10.3-36 MgO晶体24°〈001〉倾斜晶界

Mg（$Z=12$）。配合电子能量损失谱（Electron Energy Loss Spectroscopy，EELS），可以确认这些强白点对应于杂质Ca，即在样品中的杂质Ca原子最终易于聚集于晶界处。

Z 衬度成像技术具有前面已经提到几个优点，但同时也存在着几个问题。这些问题有：

1）原始数据信噪比比较低，需要进行数据处理；

2）在电子探针扫描过程中样品易于出现漂移，从而给数据收集带来困难；

3）电子探针在扫描过程中集中于样品上的一点，其强度相当高，易于造成样品损伤、污染。

4.2 罗伦兹（Lorentz）电子显微技术

当电子波通过磁场时会受其罗伦兹力作用而改变电子波的运动方向。当电子波通过一个磁性样品时，在样品中的磁场作用下，电子波的运动状态也会因此而改变。罗伦兹电子显微术正是基于这一原理而设计制造的，是研究磁性材料的专门设备。在常规TEM中（Conventional Transmission Electron Microscope，CTEM），样品置于物镜上、下极靴之间，而物镜极靴之间恰好是CTEM中磁场强度最强的地方，可高达1~2 T（特斯拉）。在外部强磁场作用下，样品中的磁畴排列将发生变化，从而改变样品的原始状态。这显然不是我们所期望的。因此，在罗伦兹电子显微镜中，我们或者关闭物镜电流，或者使用特殊样品室，保证外部磁场场强不至改变样品初始状态。

图10.3-37显示了沿 z 方向入射电子波在只具有 y 方向磁感应强度 B_y、厚度为 t 的样品时运动方向的变化。此时，由于磁场的作用，电子受到一个沿 $-x$ 方向的力，其大小为 $F=evB_y$，其中 e 是电子电量，v 是电子运动速度。在此力作用下电子波改变其运动方向，与入射方向之间的夹角为

$$\beta_x=\frac{e\lambda B_y t}{h}$$

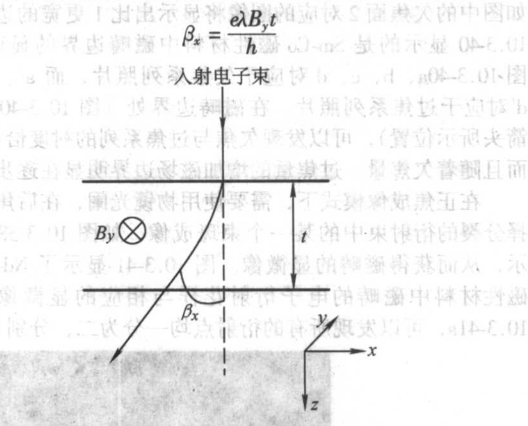


图 10.3-37

其中 λ 是电子波波长，h 是普朗克常数。由于电子波在通过磁化方向不同的区域时电子波的方向有所不同，因此而可能在图像上形成衬度。

罗伦兹电子显微镜主要有两种成像模型，即离焦模式（defocus mode，又称Fresnel mode）与正焦模式（in-focus mode，或Foucault mode）。这两种模式的光路图可由图10.3-38所示。

当电子波通过一个非均匀的磁性样品时，由于样品中不同区域的磁化方向各不相同，因而电子波的受力方向也随之而变化。假设样品中只存在两种区域 A、B，即磁场垂直于纸面与磁场逆垂直于纸面两种状态，且磁感应强度各处相同，样品厚度均匀。由于 A、B 区域的附加磁场作用导致从两个区域得到的电子衍射束之方向略有差异，从而使衍射斑一分为二。在正焦条件下，如果使用物镜光阑，允许这两束衍射同时参与成像，则为图10.3-38a的情况，此时的图像将

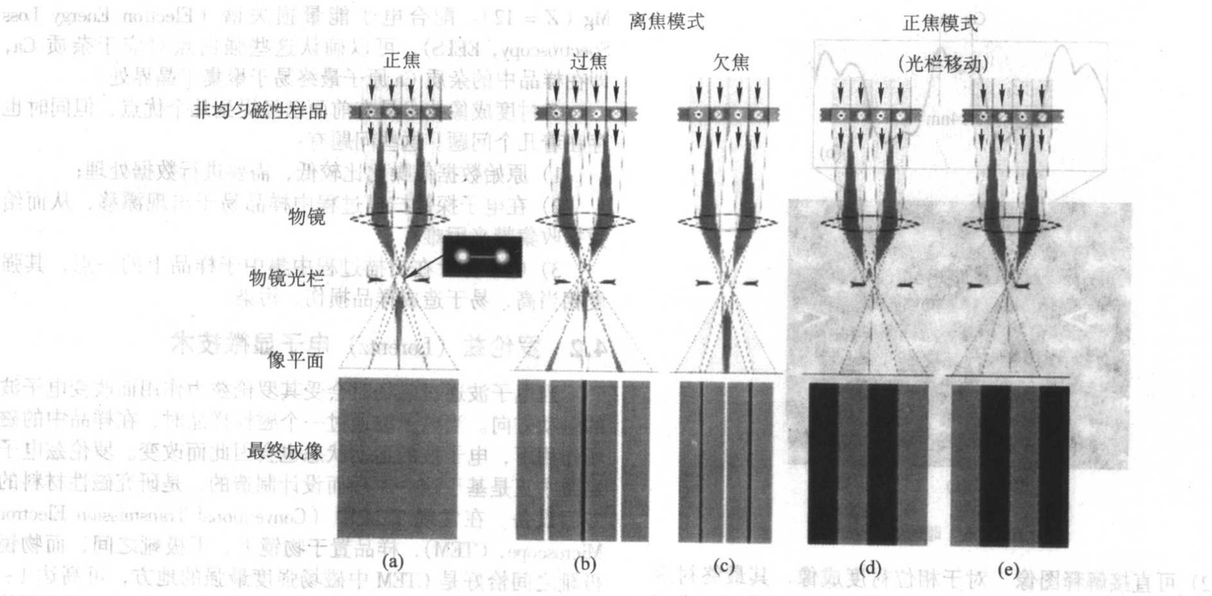


图 10.3-38　离焦模式与正焦模式的光路图

没有任何衬度。

当物镜聚焦严重离焦，如图 10.3-38b、c 所示时，则可以在图像上观察到磁场边界的衬度，其成像机理可用图 10.3-39 定性说明。如图 10.3-39 所示，在欠焦成像情况下，由于 A、B 区域磁场的作用造成电子波运动方向有所不同，边界 Q_1 处电子波强度得到增强，而 Q_2 处减弱，而在过焦情况下恰好相反，Q_1 处强度减弱，而 Q_2 处增强。并且从图中可以发现，改变欠焦量（或过焦量）将直接导致图像中边界的宽度，欠焦量越大（或过焦量越大），边界则越宽。如图中的欠焦面 2 对应的图像将显示出比 1 更宽的边界。图 10.3-40 显示的是 Sm-Co 磁性材料中磁畴边界的显微图像。图 10.3-40a、b、c、d 对应于欠焦系列照片，而 a′、b′、c′、d′对应于过焦系列照片。在磁畴边界处（图 10.3-40b、b′中箭头所示位置），可以发现欠焦与过焦系列的衬度恰好相反，而且随着欠焦量、过焦量的增加磁场边界明显在逐步展宽。

在正焦成像模式下，需要使用物镜光阑，在后焦面上选择分裂的衍射束中的某一个束斑成像，如图 10.3-38d、e 所示，从而获得磁畴的显微像。图 10.3-41 显示了 Nd-Fe-B 系磁性材料中磁畴的电子衍射花样与相应的显微像。在图 10.3-41a，可以发现所有的衍射点均一分为二，分别对应于两种类型的磁畴。如果使用物镜光阑选择图 10.3-41a 中透射束中相对较强的一束成像，即可得到图 10.3-41b，而使用较弱的透射束成像时，即得到图 10.3-41c。在实际的材料研究中，可以根据不同的情况选择适合的成像模式，有时也可以同时使用两种模式，从而获得不同的结构信息。

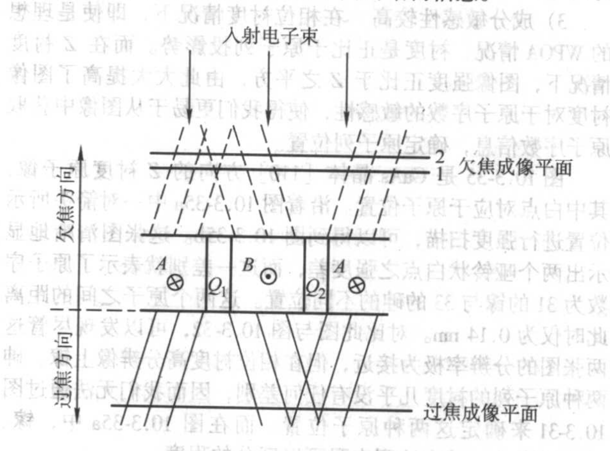


图 10.3-39　电子显微镜成像机理

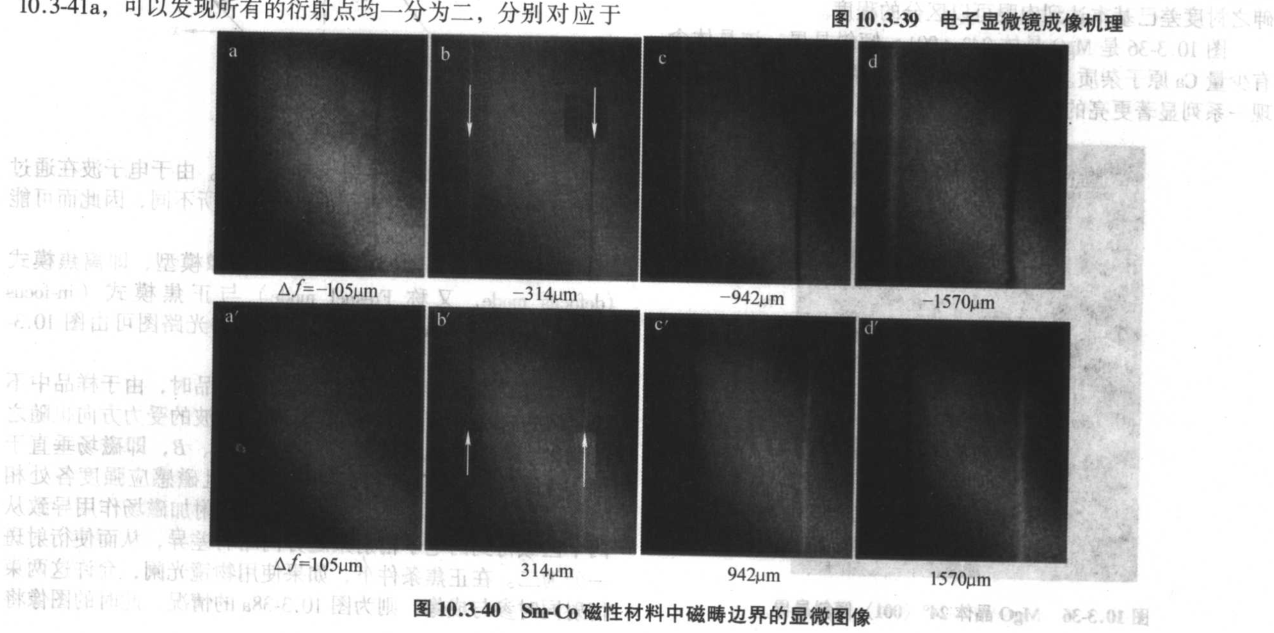


图 10.3-40　Sm-Co 磁性材料中磁畴边界的显微图像

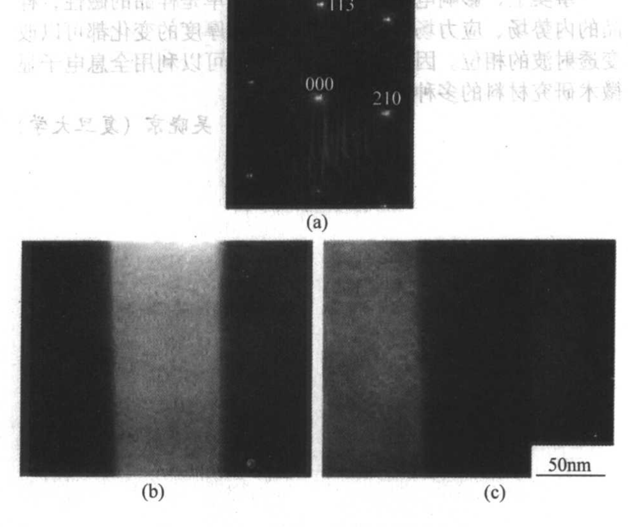


图 10.3-41 电子衍射花样与显微像

4.3 电子全息技术

作为一种物质波，电子波同时携带有振幅与相位信息。但是在各种常规成像模式下，底片或 CCD 相机等所能够记录下来的只是电子波的振幅信息，得到的只是像平面上的电子波强度。早在 20 世纪 40 年代 Gabor 就提出了电子全息显微术的基本思想，但是由于早期电子光源的相干性较差而无法在实验上实现电子波的全息成像。从 20 世纪 70 年代场发射电子显微镜制造技术开始发展，电子光源的相干性大为提高，为 80 年代在实验上实现电子全息显微技术奠定了物质基础。一些现代商业场发射枪 TEM 中，为拍摄电子全息图像的静电双棱镜（electrostatic biprism）已经成为标准选择附件。

图 10.3-42 是现代商用场发射 TEM 中形成离轴（off-axis）全息显微图的光路示意图。与常规 TEM 成像模式不同，在物镜光阑之后，安装了一个静电双棱镜，在双棱镜的作用下参照束可以与透射波产生相互干涉，从而得到显微全息图。可以用数学方法来进一步说明电子全息术的原理。当入射平面电子波通过样品时，一般而言其强度与相位都被样品所调制，透射电子波可表为：

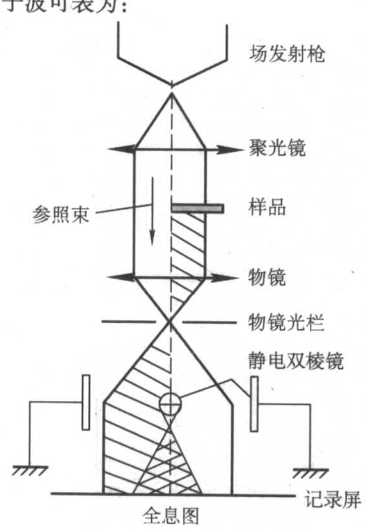


图 10.3-42 全息图的光路示意图

$$q(r) = A(r)\exp[i\varphi(r)]$$

式中，$A(r)$ 为透射波的振幅，而 $\varphi(r)$ 为透射波的相位。在静电双棱镜的作用下，部分未通过样品的平面参考波发生偏转，其偏转角为 α_h。当透射波与参考波产生干涉，则干涉波的振幅可表为：

$$g_h = A(r)\exp[i\varphi(r)] + \exp\left(-2\pi i\frac{\alpha_h}{\lambda}x\right)$$

由此，最终在记录屏上所获得的电子波强度分布可表为：

$$I_h(r) = g_h(r)g_h^*(r) = 1 + A^2(r) + 2A(r)\cos\left[\varphi(r) + 2\pi\frac{\alpha_h}{\lambda}x\right]$$

这一强度信息同时包含了透射波的振幅 $A(r)$ 与相位 $\varphi(r)$ 项，因此是全息图。为从这一强度信息中提取透射函数之 $A(r)$ 与 $\varphi(r)$，将此式进行傅里叶变化，得到：

$$F[I_h(r)] = \delta(u) + F[A^2(r)] + F\{A(r)\}\exp[i\varphi(r)]\} \times \delta\left(u - \frac{\alpha_h}{\lambda}\right) + F\{A(r)\exp[-i\varphi(r)]\} \times \delta\left(u + \frac{\alpha_h}{\lambda}\right) \qquad (10.3\text{-}41)$$

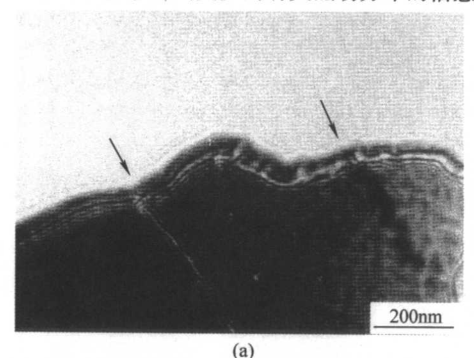
对于式（10.3-41）中的第三项（或第四项）进行傅立叶变换，并乘以一个适当的相位因子，即可得到：

$$F^{-1}\left\{F[A(r)\exp(i\varphi(r))] \times \delta\left(u - \frac{\alpha_h}{\lambda}\right)\right\}\exp\left(-2\pi i\frac{\alpha_h}{\lambda}x\right) = A(r)\exp[i\varphi(r)]$$

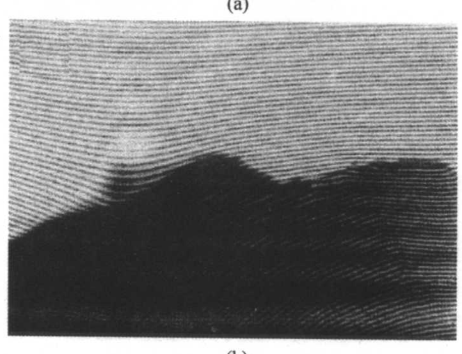
即透射波函数的全部信息。

对于全息图 $I_h(r)$ 的处理，可以使用激光光源进行傅立叶变换。但现代 TEM 的图像信息可以很容易用 CCD 相机直接以数字信号方式为存储于计算机中。因此，现在的全息图处理实际上基本都使用计算机进行计算，直接解出透射函数中的振幅项与相位项。

图 10.3-43a 是 Sm-Co 永磁材料的罗伦兹离焦电子显微像，箭头所示之处为磁畴边界。图 10.3-43b 是一张与上图完全对应的原始全息显微图。在图 10.3-43a 中箭头所示处可以发现干涉条纹发生了相位移。对图 10.3-43b 进行傅里叶变换，可以得到图 10.3-44a，由此进行进一步的处理，即可得到该样品的透射波相位像。在图 10.3-44b 中，黑白条纹表示等相位线，3 个箭头分别表示不同区域的磁力线方向，虚线则标明了磁畴的边界。比较图 10.3-44b 与图 10.3-43a，可以发现在全息图中能够得到更多的有关磁场分布的信息。



(a)



(b)

图 10.3-43 罗伦兹离焦电子显微像

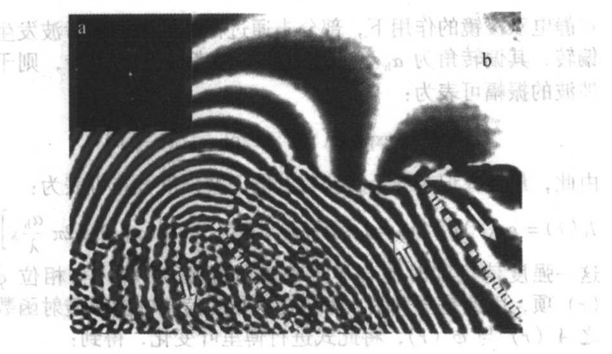
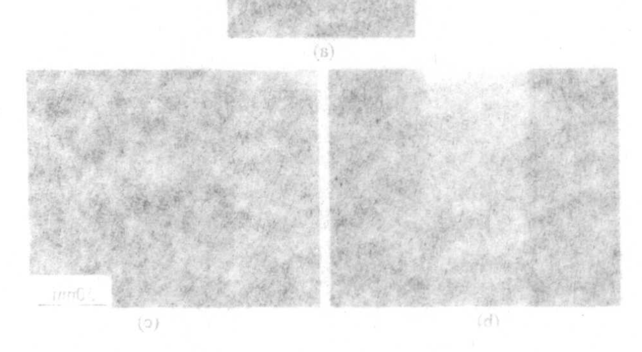
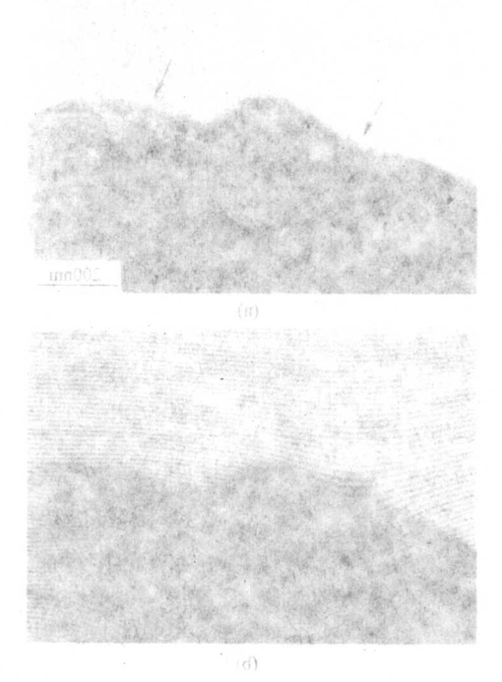


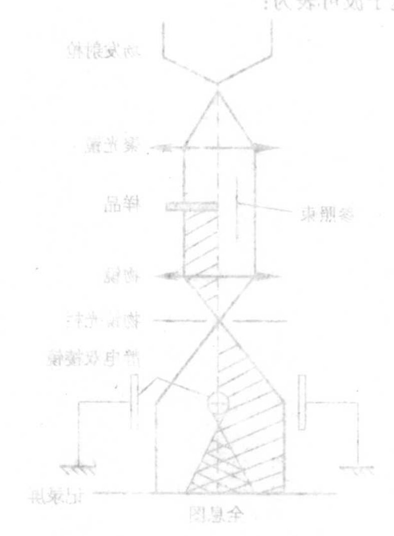
图 10.3-44　透射波相位像

事实上，影响电子波相位的因素不单是样品的磁性，样品的内势场、应力场、电势场以及样品厚度的变化都可以改变透射波的相位。因此从原则上讲我们可以利用全息电子显微术研究材料的多种性能。

编写：吴晓京（复旦大学）









第 4 章 透射电镜中能谱和电子能量损失谱分析

X射线能量色散谱仪（Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy，EDS），简称能谱，是分析型透射电子显微镜的基本配置。应用能谱可以对材料的化学成分进行定性和定量分析，同时，利用电子通道效应可以分析原子在有序晶体中的晶格位置。分析型透射电镜的重要附件还包括电子能量损失谱仪（Electron-Energy-Loss Spectroscopy，EELS），与 X 射线能量色散谱分析功能比较，电子能量损失谱更适合材料中轻元素的定性和定量分析。可以利用电子能量损失谱电离峰近边结构（Energy-Loss Near Edge Structure，ELNES）和广延能量损失精细结构（Extended Energy-Loss Fine Structure，EXELFS）分析材料中元素的电子结构、化学价态，以及配位原子数和相邻原子间距等近邻原子结构信息。最近，能量选择成像系统（energy-selected imaging）的发展，可以得到电子能量损失谱元素面分布和化学键分布，还可以提高透射电子显微镜电子衍射花样和衍衬图像的质量。分析型电子显微镜通常具有很高的空间分辨率，应用 X 射线能量色散谱和电子能量损失谱可以对材料在纳米尺度的微小区域进行分析。

1 能谱分析原理和技术

1.1 能谱分析原理

X射线能量色散谱分析技术利用了高能入射电子和物质的交互作用。当入射电子的一部分与原子的内壳层电子发生碰撞，该电子将会被激发到导带或其他未填满的能级上，此时原子处于激发态，原子外层电子有可能跃入内壳层，弛豫到原来的基态，原子的这种跃迁将会产生特征 X 射线。由于某元素特征 X 射线谱线的波长是该元素所特有的，因此可以利用特征 X 射线对元素进行定性和定量的分析。

对于样品产生的特征 X 射线，可以有两种成谱方法。一种是 X 射线能量色散谱方法，由于探测效率高，分析透射电子显微镜中均采用这种方法；另一种为 X 射线波长色散谱方法（wavelength dispersive X-ray spectroscopy），通常和扫描电子显微镜联用组成电子探针。图 10.4-1 为分析透射电子显微镜中 X 射线探测器示意图，样品产生的 X 射线经过准直装置进入到锂偏移硅半导体探测器中。当 X 射线入射至探测器，就会产生与该 X 射线能量成正比的电荷，这些电荷在场效应管中聚集并形成一个波峰值与电荷量成比例的脉冲电压。采用多道脉冲高度分析器可以检测其波峰值以及脉冲数。如果将横座标作为 X 射线的能量，而纵座标作为 X 射线光子数，就可以得到 X 射线能量色散谱。能谱仪的能量分辨率一般约为 150 eV。为了保证探测器的稳定性，采用液氮进行冷却。窗口是谱仪的一个重要组成部分，起着隔离探测器和镜筒的作用，并保持探测器的高真空度。以往

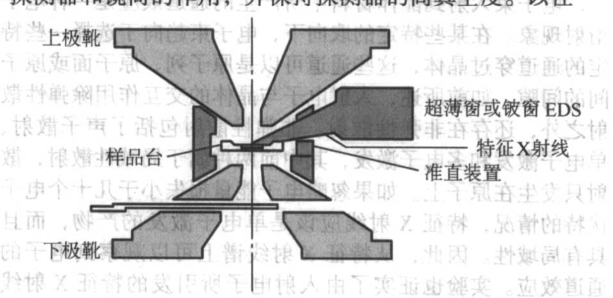


图 10.4-1 分析型透射电子显微镜中 X 射线探测器示意图

探测器通常采用铍作为窗口材料，由于铍对低能 X 射线的吸收，无法分析原子序数 11（Na）以下的元素。采用沉积铝的有机膜超薄窗口，可以将分析元素扩展到原子序数 6（C）以上，因此这种超薄窗口被广泛采用。

1.2 能谱实验技术

在对样品进行 X 射线能量色散谱分析时，需要正确掌握谱仪的计数率。为了保证足够的分析精度，谱线的总计数应该达到 10^5 数量级以上。对于分析型透射电子显微镜薄样品的分析，计数率经常会低于约 100 cps，这样要达到上述总计数要求，计数时间太长。由于受到透射电镜电子束流的稳定性以及样品漂移等诸多因素的影响，会使分析结果产生偏差。一般可以通过加大束流等方法提高薄样品的计数率。但是当电子束流过强，产生大量 X 射线，造成系统的漏计数。漏计数的百分比称为死时间，即对脉冲不能响应的时间，可以用输入端的计数率和输出端的计数率的比例来表示。当死时间超过 50%，就应该适当降低电子束流的强度，获得最佳的计数率。利用透射电子显微镜的特征 X 射线能谱对元素进行定性分析，除了点分析以外，利用电子束的扫描功能，可以对某个元素进行线扫描或面扫描分析，以得到样品中元素的线分布和面分布。

分析型透射电子显微镜的电子束斑直径可以达到纳米尺度，但薄样品 X 射线分析时的空间分辨率还与样品中元素的原子序数，样品的厚度以及电镜的加速电压等因素有关。通常电子束入射薄样之后发生弹性散射，使电子运动轨迹不再集中于电子束直径范围，即发生了所谓电子束展宽。Reed 给出了假定电子发生单次散射条件下电子束展宽公式：

$$b = 7.21\times10^5 (\rho/A)^{1/2} (Z/E) t^{3/2}$$

式中，ρ、A、Z 和 t 分别为样品的密度、原子量、原子序数和厚度，E 为电子束能量。表 10.4-1 列出了对于不同厚度的样品，加速电压为 100 kV 条件下点状电子束按照上述公式计算得到的展宽值。从上述计算数据可以看出，对于原子序数大的厚样品（100 nm 以上），电子束的展宽是非常严重的。上述计算假定电子束的直径为零，实际上电子束斑有一定的尺寸 d。因此，真正的空间分辨率 R 表达为：

$$R = (d^2 + b^2)^{1/2}。$$

表 10.4-1 100 kV 条件下电子束的展宽值

元素	膜厚/nm				
	10	50	100	300	500
碳	0.19	2.1	5.9	31.0	66.0
铝	0.3	3.3	9.3	49.0	105.0
铜	0.79	8.8	25.0	129.0	278.0
金	1.8	20.0	56.0	293.0	630.0

空间分辨率的实验测定方法可以通过对样品中二相界面在与电子束平行方向作逐点的化学成分分析，由测量结果绘出的化学成分与距离的关系图以及图中的间断点推算出空间分辨率。

在透射电镜中高能电子、薄样品以及强衍射等因素都可能导致假 X 射线进入 X 射线能量色散谱中。与电子显微镜本身有关的假 X 射线来自于电镜照明系统的杂散辐射，如果电子光学系统没有做到完全准直，杂散辐射作用在样品、



样品台、光阑以及极靴上均会产生假 X 射线。可以采用以下两种方法检验是否存在这种假 X 射线：首先是孔洞计数，即将电子束斑置于样品的孔洞中仍然可以观察到元素的特征 X 射线；其次，可以采用高原子序数的金、钽等样品来检测谱线中是否存在附加 X 射线谱。

另一种假 X 射线来源于样品，入射电子作用在样品上产生背散射电子，这些背散射电子与样品室周围部件或样品载网发生作用后产生 X 射线。可以通过改进电镜设计或采用铍制的低背景样品台来消除这种假 X 射线。还有一种存在于 X 射线能量色散谱中的“假象”与样品的衍射条件有关。如果晶体样品处于强衍射条件，就有可能发生“电子通道效应”，导致晶体样品某特征晶格位置上的原子被更多地激发出 X 特征射线，从而造成测量上的误差。但在一定场合下，这种“电子通道效应”增强的 X 射线能量散射谱分析可以被用来测定有序晶体材料中第三元素所占的晶格位置。

应用分析型透射电子显微镜进行 X 射线能量色散谱分析一般要求电子束斑的尺寸比较小，为了保证一定的信号强度，就要求有大的电子束流强度。在电子束的照射下，样品表面层会出现碳污染。因此，应该采用表面洁净的样品，并使用液氮冷却的样品台，尽量减少样品的污染。在新型的采用无油真空系统的电镜中，样品污染程度会明显减弱。

2　薄样品元素的定量分析

2.1　比例法

透射电子显微镜 X 射线能量色散谱分析采用薄样品，在薄样品中电子的扩展范围小，具有空间分辨率高的特点。针对厚样品元素定量分析的 ZAF 和 XPP 等定量修正方法对透射电镜薄样品不适用。为此，克利夫－洛里默（Cliff-Lorimer）发展了简单的比例法来进行元素的定量分析，也称 K 因子法。这里假定在分析薄样品时，不需要进行基体校正。在此情况下，峰值强度正比于元素浓度和样品厚度，使定量修正过程比块状试样简单。通过元素的峰值强度比能够消除试样厚度的影响，从而导出强度比与浓度比的 K 因子关系式：

$$C_A/C_B = k_{AB} I_A/I_B$$

式中，C 为浓度；I 为测量的 X 射线强度；角标 A 和 B 代表两种不同元素。k_{AB} 用下式表示：

$$k_{AB} = A_A \omega_B Q_B \epsilon_B / A_B \omega_A Q_A \epsilon_A$$

式中，A、ω、Q、ϵ 分别为原子量、荧光产额、电离截面，以及探测器效率。k_{AB} 是与样品厚度和浓度无关的校正因子，仅与待分析元素 A 和 B 的物理特性有关，可以通过理论计算或者实验测定。荧光产额 ω 可以用如下表达式：

$$\omega = Z^4/(Z^4 + b)$$

方程中 Z 为原子序数，b 是与特定壳层有关的常数（K 壳层 $b = 1.0 \times 10^6$；L 壳层 $b = 1.0 \times 10^8$；M 壳层 $b = 1.24 \times 10^9$）。电离截面 Q 表示为：

$$Q = d\ln(U)/(UE_C^2)$$

式中，d 对特定 X 射线为常数。对 K 线，$d = 7.887\,849 \times 10^{-20}$，对 L 线，$d = 2.729\,360 \times 10^{-19}$，对 M 线，$d = 4.960\,911 \times 10^{-19}$；$E$ 为入射电子束能量；E_C 为特定线的临界激发能；U 为过压比（E/E_C）。因此，每对元素都需要不同的 K 因子，K 因子与两个元素的荧光产额、电离截面及探测器效率有关，而与两个元素的浓度和峰值强度无关，当分析的元素多于 2 个时，K 因子的数量可应用已知浓度的标样与测量的 X 射线强度求出。分析透射电镜安装的能谱系统，一般都有各种元素理论计算 K 因子的软件。可以根据 X 射线强度方便地计算出元素的浓度比。理论计算的 k 因子误差一般都比较大，特别是化合物材料中有原子序数相差比较大的元素时，分析误差较大，可以采用实验法来求 K 因子。用实验法求 K 因子时，标样的成分和结构尽量与被测试样相同或者相近。

上述公式适应于薄样品的定量分析，而事实上，样品总有一定的厚度。有人提出了薄样品的厚度标准：

$$T_s = \rho t \mu_A \csc\alpha < 0.1$$

式中，ρ 为样品的密度，t 为样品的厚度，μ_A 为样品中 A 元素对 X 射线的吸收系数，α 为 X 射线出射角。当 $T_s < 0.1$，可以认为是薄样品，无需进行吸收校正；反之，则为厚样品，必须进行吸收校正。一般认为对电子束透明的样品符合薄样条件是不够严格的，事实上在许多情况下，样品虽然透明，但由于其吸收系数和厚度较大，并不满足薄样标准。表 10.4-2 列出了四种不同材料的 T_s 计算值，从表中可以看出仅 FeNi 合金样品厚度在 300 nm 以下符合薄样标准，其余均不符合薄样标准。

表 10.4-2　四种不同材料的 T_s 计算值

合金成分	样品厚度/nm		
	100	300	500
$CuAl_2$	0.186	0.559	1.43
NiAl	0.282	0.845	1.41
FeNi	0.024	0.072	0.121
$(FeNi)_3P$	0.163	0.488	0.814

2.2　最小检出量和最小质量分数

透射电子显微镜 X 射线能量色散谱进行元素分析的最小检出量（MDM）与该元素产生特征 X 射线的特性、探测器效率、计数时间以及电子束流强度等因素有关。计数时间和电子束流的提高有利于获得尽量低的最小检出量。一般透射电子显微镜 X 射线能量色散谱分析的最小检出量约为 5×10^{-20} g 左右。最小质量分数（MMF）表示在多种元素同时存在的情况下，检测出某一元素的灵敏度，用以下公式表示：

$$MMF = 1/[(P/B)P\tau]^{1/2}$$

式中，P 为元素的计数，P/B 为峰背比，τ 为计数时间。延长计数时间可以提高最小质量百分，但过度增加计数时间，会因电子束流的稳定性、样品的漂移和污染问题，导致分析结果出现偏差。另外通过提高电子束流强度和加速电压，可以增加峰的计数和提高峰背比，从而提高元素检测的最小质量分数。

3　利用通道效应确定原子位置（ALCHEMI）

3.1　ALCHEMI 基本原理

电子束入射到晶体材料中所产生的通道效应是一种电子衍射现象。在某些特定的取向下，电子束趋向于选择一些特定的通道穿过晶体，这些通道可以是原子列、原子面或原子间的间隙。如前所述，入射电子与晶体的交互作用除弹性散射之外，还存在非弹性散射。非弹性散射包括了声子散射、单电子激发和多电子激发，其中前两种属于局域性散射，散射只发生在原子上。如果忽略电子能量损失小于几十个电子伏特的情况，特征 X 射线应该是单电子激发的产物，而且具有局域性。因此，从特征 X 射线谱上可以观察到电子的通道效应。实验也证实了由入射电子所引发的特征 X 射线依赖于电子束的方向，或者说特征 X 射线的强度是电子束方向的函数。利用特征 X 射线谱与电子束方向之间的关联，



在透射电子显微镜中得到的特征 X 射线谱可以反映出晶体的结构信息。Spence 等提出了利用电子通道效应增加的微分析来确定原子位置的分析方法（Atom Location by Channeling Enhanced Microanalysis，ALCHEMI）。

ALCHEMI 的基本原理可以用图 10.4-2 进行说明，假定在 A、B 二种不同原子组成的有序化合物结构中，A、B 原子处于不同的原子面上。通过倾转样品使由 A 原子、B 原子构成的原子面与入射电子束方向基本平行。例如，对于具有 $L1_0$ 结构的有序金属间化合物 TiAl，当入射电子束方向平行于 TiAl 的［001］方向，分别存在全部由 Ti 或 Al 原子构成的原子面平行于电子束方向。如果此时 TiAl 中掺杂了第三种元素 C，那么 C 占据 Ti 亚点阵或 Al 亚点阵的几率就可以通过 ALCHEMI 方法来确定。在一个有序结构超点阵反射的近双束激发衍射条件下，如果偏离矢量 $s>0$，入射电子出现在由 A 原子构成的原子面的几率较大；反之，偏离矢量 $s<0$，入射电子出现在由 B 原子构成的原子面的几率较大。由于被激发特征 X 射线的强度正比于入射电子强度，因此当偏离矢量 $s>0$，A 原子被激发的特征 X 射线较强，反之亦然。通过比较 A、B 主元素和掺杂元素的特征 X 射线随入射电子束方向的变化情况，就可以确定掺杂元素在亚点阵中的位置。图 10.4-2 表明掺杂元素 C 占据 B 亚点阵位置，因此掺杂元素 C 与 B 原子的特征 X 射线具有相同的取向依赖关系。

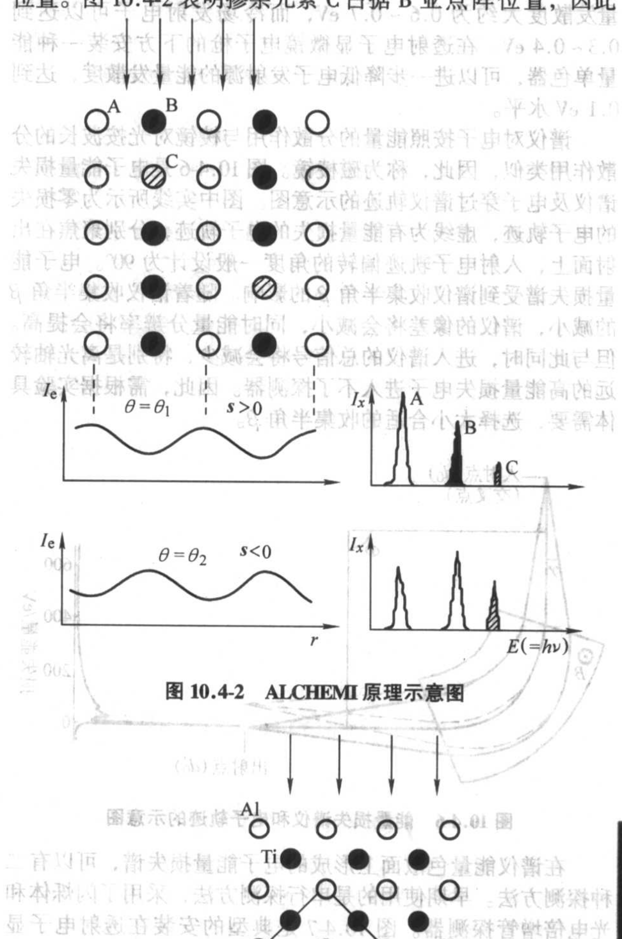


图 10.4-2　ALCHEMI 原理示意图

3.2　ALCHEMI 应用

ALCHEMI 方法被应用到了研究有序金属间化合物中合金元素的晶格占位问题。有序金属间化合物 TiAl 具有 $L1_0$ 晶体结构。当电子束方向为 TiAl 的［001］方向，存在只由 Ti 或 Al 原子构成的原子面平行于（$\bar{1}$10）面，也平行于电子束方向，如图 10.4-3a 所示。添加合金元素 Nb 有效改善有序金属间化合物 TiAl 高温性能，应用 ALCHEMI 方法可以确定合金元素 Nb 在有序金属间化合物 TiAl 中亚点阵中所占据的位置。电子束方向为 TiAl 的［001］方向时，$\bar{1}$10 超点阵反射的近双束激发衍射花样如图 10.4-3b 所示，此时偏离矢量 $s>0$。相对应偏离矢量 $s>0$ 和偏离矢量 $s<0$ 时 TiAl-Nb 的 X 射线能量色散谱如图 10.4-4 所示，从图中可以看出，当偏离矢量 $s>0$，由 Al 原子构成的原子面激发的特征 X 射线强；而当偏离矢量 $s<0$，由 Ti 原子构成的原子面激发的特征 X 射线强，合金元素 Nb 激发的特征 X 射线也同时增强。这说明了合金元素 Nb 是占据了有序金属间化合物 TiAl 中 Ti 的亚点阵位置。

应用 ALCHEMI 方法可以定量地确定掺杂元素 C 在有序化合物 AB_m 中亚点阵的占有率。假设掺杂元素 C 在 A 亚点阵位置的比例为 C_α，在 B 亚点阵位置的比例为 $1-C_\alpha$。在不同衍射条件下，元素 A、B、C 的特征 X 射线强度 N_A、N_B 和 N_C 可以表达为：

$$N_A^{(n)}=k_A I_A^{(n)}$$

$$N_B^{(n)}=k_B I_B^{(n)}$$

$$N_C^{(n)}=C_\alpha k_C I_A^{(n)}+(1-C_\alpha)k_C I_B^{(n)}$$

式中 $I_A^{(n)}$，$I_B^{(n)}$ 为在样品厚度方向上 A、B 原子面上平均电子强度；$n=1$，2 分别代表通道条件和非通道条件；k_A、k_B 和 k_C 为常数；并假设在非通道条件下，入射电子在晶体中均匀分布，强度为 1。这样推导出掺杂元素 C 在 A 亚点阵位置的比例：

$$C_\alpha=(N_C^{(1)}/N_C^{(2)}-N_B^{(1)}/N_B^{(2)})/(N_A^{(1)}/N_A^{(2)}-N_B^{(1)}/N_B^{(2)})$$

因此，元素 C 在有序化合物 AB_m 中亚点阵的占有率就可以在通道和非通道条件下元素 A、B 和 C 的特征 X 射线强度来求得，方法简单易行。应该指出的是上述公式并不是唯一的计算占有率的方法，还有根据三种衍射条件（通道条件下偏离矢量 $s>0$ 和偏离矢量 $s<0$，以及非通道条件）推导的计算公式。Rossouw 等提出引入拟合参数，用统计方法处理不同电子衍射条件下获得的数据，可以更加精确地测定掺杂元素在有序化合物中亚点阵的占有率。

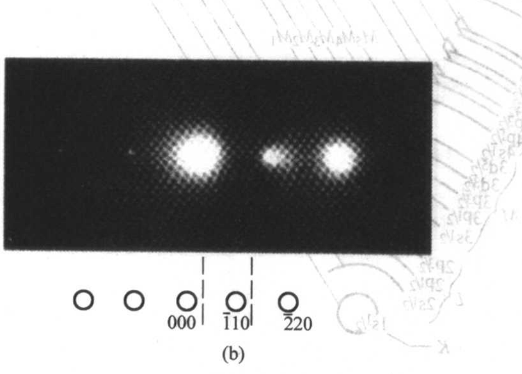


图 10.4-3　TiAl 晶体结构示意图（a）；TiAl 的衍射花样（b）

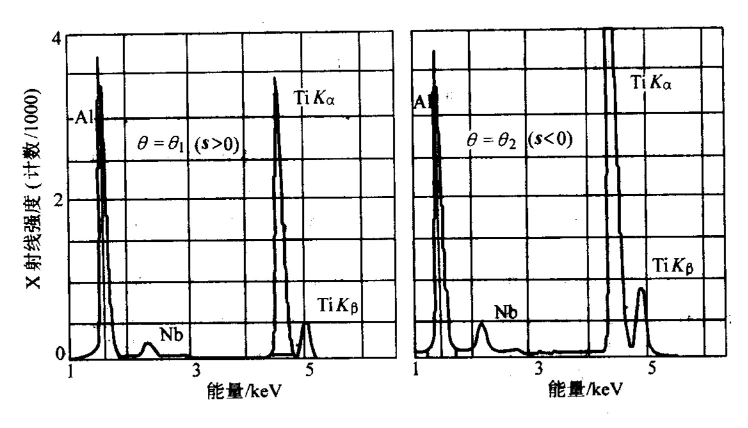


图 10.4-4　TiAl-Nb 合金在不同衍射条件下的特征 X 射线能谱

4　电子能量损失谱分析原理及谱仪构造

4.1　电子能量损失谱分析原理

电子能量损失谱分析技术利用了高能入射电子和物质的相互作用。当入射束电子穿过样品，其中一部分透射电子只是被原子核散射，其能量没有损失，仅与样品发生弹性交互作用，被称为弹性散射电子；另一部分入射束电子则与处于原子某能级的电子发生碰撞，该电子将会被激发到导带或其它未填满的能级上，入射电子则损失相应的能量，因此被称为非弹性散射电子。如果将发生能量损失的电子按能量的大小展开就是电子能量损失谱。

入射电子从样品原子的内壳层击出一个电子，同时损失的能量可以是某个元素的特征能量。此时原子处于激发态，体系能量升高。原子外层电子有可能跃入内壳层，原子弛豫到原来的基态，原子的这种跃迁将同时会产生特征 X 射线。因此，入射电子的能量损失和 X 射线的发射是互补的，如同特征 X 射线能谱可以反映一个元素的特征能量值，一个元素也具有特征能量损失。对于电子能量损失谱，由最内层电子（$n=1$）跃迁形成的电离损失峰称为 K 电离损失峰，次内层电子（$n=2$）跃迁形成的电离损失峰称为 L 电离损失峰，依次类推，可以形成 M、N、O 等电离损失峰。图 10.4-5 用符号表示了上述电子的跃迁过程及电子能量损失谱中相应的电离损失峰。

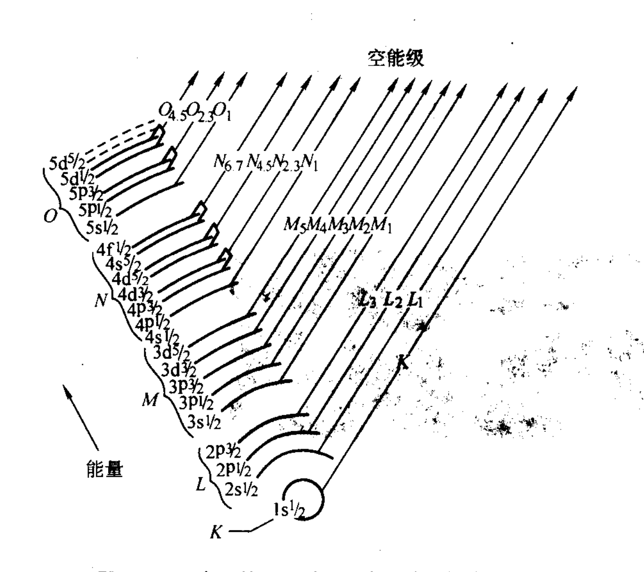


图 10.4-5　电子的跃迁过程及电子能量损失谱中电离损失峰的符号

4.2　电子能量损失谱仪构造

电子能量损失谱仪主要由电子发射源及包含磁棱镜的谱仪主体构成。电子发射源的能量发散度是电子能量损失谱能量分辨率的主要因素。近年来采用场发射电子发射源可以显著改善电子发射源的能量发散度。一般热场发射电子源的能量发散度大约为 0.6～0.7 eV，而冷场发射电子可以达到 0.3～0.4 eV。在透射电子显微镜电子枪的下方安装一种能量单色器，可以进一步降低电子发射源的能量发散度，达到 0.1 eV 水平。

谱仪对电子按照能量的分散作用与棱镜对光按波长的分散作用类似，因此，称为磁棱镜。图 10.4-6 是电子能量损失谱仪及电子穿过谱仪轨迹的示意图。图中实线所示为零损失的电子轨迹，虚线为有能量损失的电子轨迹，分别聚焦在出射面上，入射电子轨迹偏转的角度一般设计为 90°。电子能量损失谱受到谱仪收集半角 β 的影响。随着谱仪收集半角 β 的减小，谱仪的像差将会减小，同时能量分辨率将会提高。但与此同时，进入谱仪的总信号将会减少，特别是离光轴较远的高能量损失电子进入不了探测器。因此，需根据实验具体需要，选择大小合适的收集半角 β。

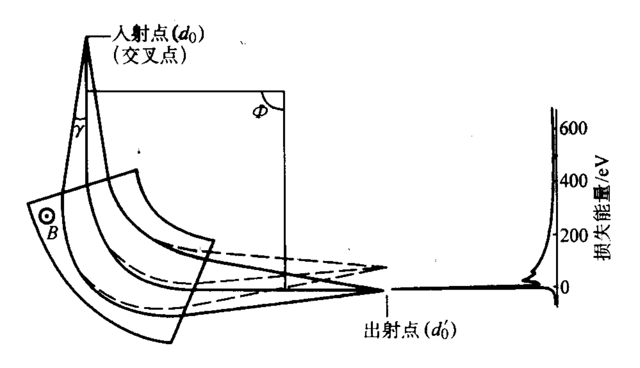


图 10.4-6　能量损失谱仪和电子轨迹的示意图

在谱仪能量色散面上形成的电子能量损失谱，可以有二种探测方法。早期使用的是串行探测方法，采用了闪烁体和光电倍增管探测器。图 10.4-7 是典型的安装在透射电子显微镜下方的串行探测电子能量损失谱仪。光电倍增管为一维探测器，能量选择狭缝位于能量色散面上。电子束在磁棱镜的扇形磁场作用下，产生能量色散，相同能量的电子被聚焦到接收狭缝平面的同一点上。改变磁棱镜的磁场强度就可以使不同能量的电子顺序穿过能量选择狭缝被探测器接收，谱线能量分辨率是狭缝尺寸的函数。这种探测方式是按照能量随时间顺序来探测的，因此，探测效率低，扫描一幅电子能量损失谱时间长，样品的漂移和污染速率对分析结果将会产

生影响。目前广泛使用的并行探测器由连接有钇铝石榴石(YAG)的晶体和纤维光导板的半导体并行探测元件以及1024或2048通道光电二极管阵列组成，可以同时读出各个通道信号，如图10.4-8所示。因此，并行探测器的探测效率较串行探测器有明显提高。在这种情况下不用狭缝，能量分辨率相当于入射束能量的展宽值。

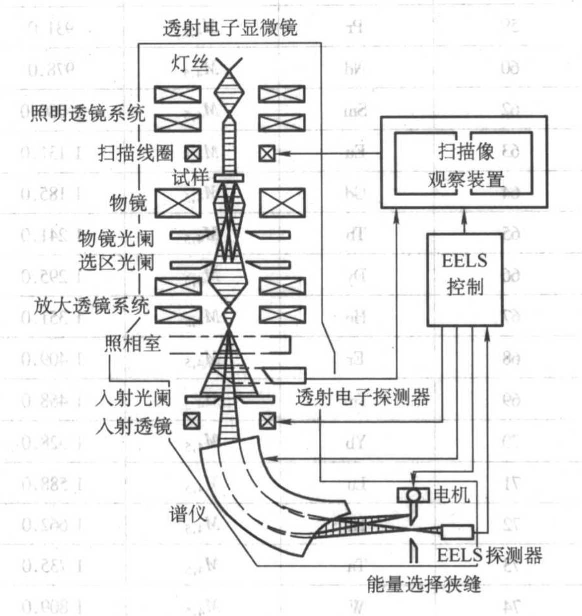


图 10.4-7　串行探测电子能量损失谱仪的示意图

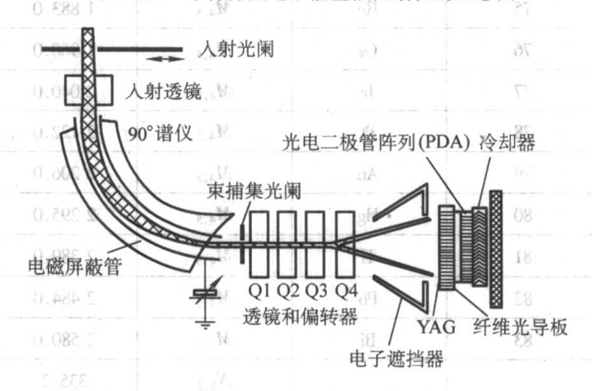


图 10.4-8　并行探测电子能量损失谱仪的示意图

4.3　典型的电子能量损失谱

典型的BN陶瓷材料的电子能量损失谱如图10.4-9所示。

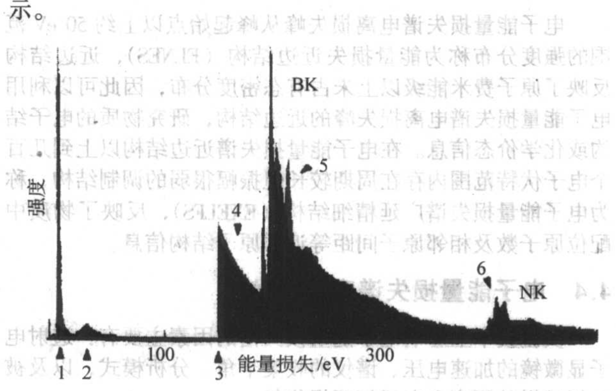


图 10.4-9　BN 陶瓷的电子能量损失谱

谱线的第一部分是零损失峰，组成零损失峰的电子主要有以下三部分：电子束入射至样品，未与样品发生交互作用，未散射的电子；与样品发生弹性交互作用，弹性散射电子；以及造成晶格振动，引起声子激发，能量损失小于0.1 eV的电子。零损失峰包含有样品散射能力的有关信息，如样品的密度、厚度、原子散射截面等。零损失峰常作为电子能量损失谱仪能量分辨率好坏的判据，调整好的谱仪零损失峰应该是对称的高斯分布，峰的半高宽定义为谱线的能量分辨率，等于或大于电子束真实能量展宽值。另外，零损失峰还可以用来做电子能量损失谱定量分析的标准强度。

谱线的第二部分是从零损失峰延伸到约50 eV的能量损失，为低能损失区域。在低能损失区域出现的峰为等离子损失峰，是入射电子和样品价电子发生交互作用的结果。等离子损失峰的相对高度对于样品的厚度十分敏感，可以用来检测样品的厚度。

谱线的第三部分是能量损失50 eV以上，称为高能损失区域。这是入射电子和原子发生交互作用，原子内壳层电子被激发的过程。在此区域，谱线的主要特征是迅速减小的背底和重叠在背底上的内壳层电子电离的电离损失峰。谱线中背底的电子主要来源于被激发离开样品的电子，经过多次等离子振荡损失的入射电子，以及低能损失部分遗留的尾巴。由于背底不提供任何有用的信息，必须予以扣除。电离损失峰是元素的特征信息，元素内壳层电子激发引起的电离损失峰起始点的能量对应于内壳层电子能量与费米能之差。在电子能量损失谱中，元素电离损失峰的能量起始点的位置总是近似一致。同一元素在不同化学键态，其电离损失峰的能量起始点可能存在几个电子伏特的化学位移。因此通过标定电离损失峰的能量坐标对元素进行定性的鉴别，同时可以利用电离损失峰对化学成分进行定量分析。表10.4-3列出了各种元素的电离损失峰及其起始点能量值。

表 10.4-3　各种元素的电离损失峰及其起始点能量值

Z	元素	电离损失峰	能量起始点/eV
1	H	K	13.6
2	He	K	21.2
3	Li	K	54.7
4	Be	K	111.0
5	B	K	188.0
6	C	K	283.8
7	N	K	401.6
8	O	K	532.0
9	F	K	685.0
10	Ne	K	867.0
11	Na	K	1 072.0
12	Mg	K	1 305.0
13	Al	K	1 560.0
		$L_{2,3}$	73.1
14	Si	K	1 839.0
		$L_{2,3}$	99.2
15	P	$L_{2,3}$	132.2
16	S	$L_{2,3}$	164.8
17	Cl	$L_{2,3}$	200.0
18	Ar	$L_{2,3}$	245.2
19	K	$L_{2,3}$	293.6

续表 10.4-3

Z	元素	电离损失峰	能量起始点/eV
20	Ca	$L_{2,3}$	346.4
21	Sc	$L_{2,3}$	402.2
22	Ti	$L_{2,3}$	455.5
23	V	$L_{2,3}$	513.0
24	Cr	$L_{2,3}$	574.0
25	Mn	$L_{2,3}$	640.0
26	Fe	$L_{2,3}$	708.0
27	Co	$L_{2,3}$	779.0
28	Ni	$L_{2,3}$	854.0
29	Cu	$L_{2,3}$	931.0
30	Zn	$L_{2,3}$	1 020.0
31	Ga	$L_{2,3}$	1 115.0
32	Ge	$L_{2,3}$	1 217.2
33	As	$L_{2,3}$	1 323.0
34	Se	$L_{2,3}$	1 436.0
35	Br	$L_{2,3}$	1 550.0
36	Kr	$L_{2,3}$	1 674.0
		$M_{4,5}$	88.9
37	Rb	$L_{2,3}$	1 804.0
		$M_{4,5}$	110.3
38	Sr	$L_{2,3}$	1 940.0
		$M_{4,5}$	133.1
39	Y	$L_{2,3}$	2 080.0
		$M_{4,5}$	157.4
40	Zr	$L_{2,3}$	2 222.0
		$M_{4,5}$	180.0
41	Nb	$L_{2,3}$	2 370.0
		$M_{4,5}$	204.6
42	Mo	$L_{2,3}$	2 520.0
		$M_{4,5}$	227.0
44	Ru	$M_{4,5}$	279.4
45	Rh	$M_{4,5}$	307.0
46	Pd	$M_{4,5}$	334.7
47	Ag	$M_{4,5}$	366.7
48	Cd	$M_{4,5}$	403.7
49	In	$M_{4,5}$	443.1
50	Sn	$M_{4,5}$	484.8
51	Sb	$M_{4,5}$	527.0
52	Te	$M_{4,5}$	577.0
53	I	$M_{4,5}$	619.0
54	Xe	$M_{4,5}$	672.0
55	Cs	$M_{4,5}$	725.0

续表 10.4-3

Z	元素	电离损失峰	能量起始点/eV
56	Ba	$M_{4,5}$	781.0
57	La	$M_{4,5}$	832.0
58	Ce	$M_{4,5}$	883.0
59	Pr	$M_{4,5}$	931.0
60	Nd	$M_{4,5}$	978.0
62	Sm	$M_{4,5}$	1 080.0
63	Eu	$M_{4,5}$	1 131.0
64	Gd	$M_{4,5}$	1 185.0
65	Tb	$M_{4,5}$	1 241.0
66	Dy	$M_{4,5}$	1 295.0
67	Ho	$M_{4,5}$	1 351.0
68	Er	$M_{4,5}$	1 409.0
69	Tm	$M_{4,5}$	1 468.0
70	Yb	$M_{4,5}$	1 528.0
71	Lu	$M_{4,5}$	1 588.0
72	Hf	$M_{4,5}$	1 662.0
73	Ta	$M_{4,5}$	1 735.0
74	W	$M_{4,5}$	1 809.0
75	Re	$M_{4,5}$	1 883.0
76	Os	$M_{4,5}$	1 960.0
77	Ir	$M_{4,5}$	2 040.0
78	Pt	$M_{4,5}$	2 122.0
79	Au	$M_{4,5}$	2 206.0
80	Hg	$M_{4,5}$	2 295.0
81	Tl	$M_{4,5}$	2 389.0
82	Pb	$M_{4,5}$	2 484.0
83	Bi	$M_{4,5}$	2 580.0
90	Th	$N_{6,7}$	335.2
		$O_{4,5}$	87.9
92	U	$N_{6,7}$	380.9
		$O_{4,5}$	96.3

电子能量损失谱电离损失峰从峰起始点以上约 50 eV 范围的强度分布称为能量损失近边结构（ELNES），近边结构反映了原子费米能级以上未占有态密度分布，因此可以利用电子能量损失谱电离损失峰的近边结构，研究物质的电子结构或化学价态信息。在电子能量损失谱近边结构以上到几百个电子伏特范围内存在周期较长但振幅很弱的调制结构，称为电子能量损失谱广延精细结构（EXELFS），反映了物质中配位原子数及相邻原子间距等近邻原子结构信息。

4.4 电子能量损失谱实验技术

实验技术上影响电子能量损失谱的因素主要有：透射电子显微镜的加速电压、谱仪的收集半角、分析模式，以及被分析试样的厚度和电子辐照损伤等。

电子能量损失谱仪的能量分辨率与电子的能量成反比关系。因此，提高透射电子显微镜的加速电压会使谱仪的能量



分辨率降低。但是提高加速电压可以使电子对试样的穿透能力增强，从而减少电子在试样中的多重散射。有效收集半角增大，可以提高谱线的信噪比。图 10.4-10 为加速电压与硼的电子能量损失谱的关系，图中不同加速电压下电子能量损失谱均用零损失峰强度进行归一化处理。在谱线的高能损失区域，随着加速电压的升高，硼的 K 电离峰的峰背比（P/B）逐渐增大，这使得在低加速电压下难于测量的弱电离峰在高加速电压下可以被测量。在低能损失区，零损失峰附近的等离子峰强度随着加速电压的提高反而降低，这说明对于等离子激发，非弹性散射平均自由程随着加速电压的升高而变长。图 10.4-11 是 Al 的非弹性散射平均自由程与加速电压和收集半角之间的关系，从图中可以看出非弹性散射平均自由程随着加速电压的升高而增长，图中实线为理论计算值，点为实验测量值，表明理论计算结果与实验数据有很好的一致性。

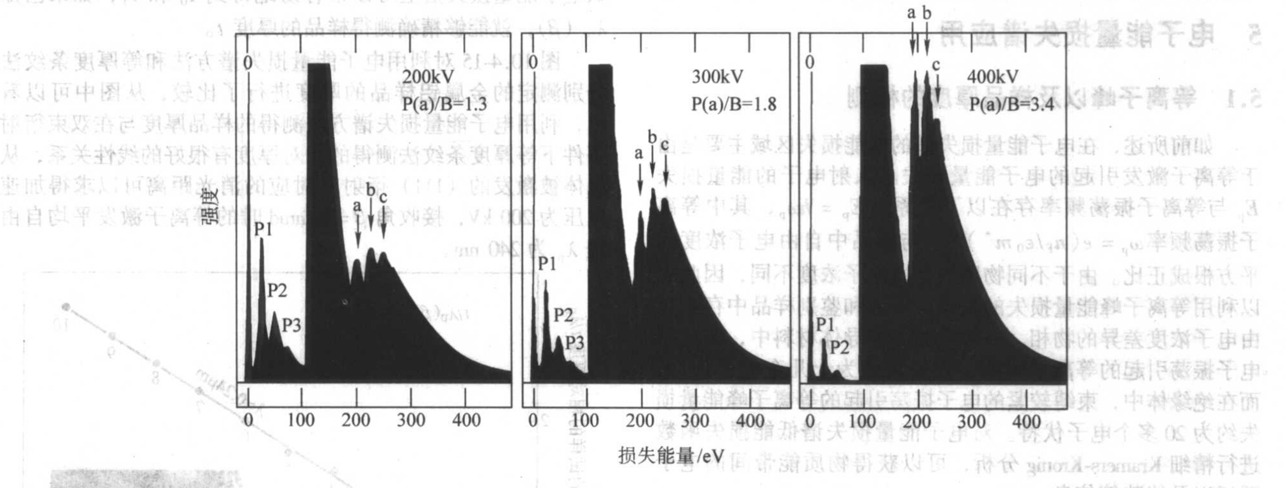


图 10.4-10　加速电压与硼电子能量损失谱的关系

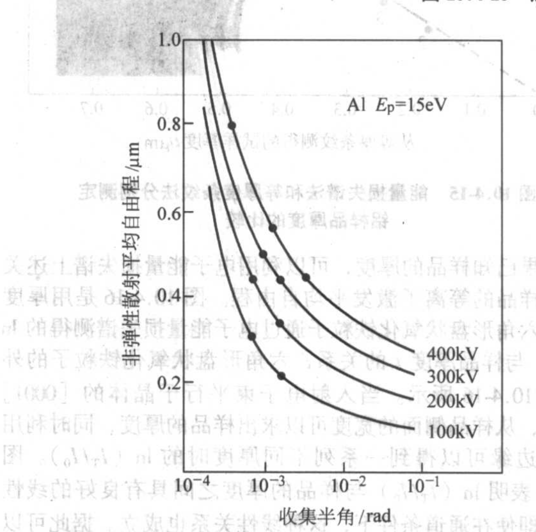


图 10.4-11　非弹性散射平均自由程与加速电压和收集半角之间的关系

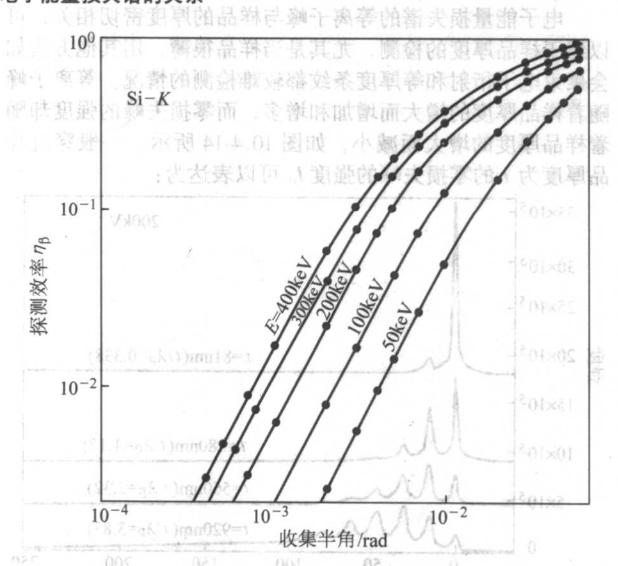


图 10.4-12　谱仪的探测效率与加速电压和收集半角的关系

图 10.4-11 还表明电子能量损失谱仪的收集半角与非弹性散射平均自由程相关。随着谱仪收集半角的减小，非弹性散射平均自由程增大。这说明等离子激发等所引起的非弹性散射电子是从中心电子束向外扩展。加速电压和收集半角还影响到电子能量损失谱仪的探测效率，如图 10.4-12 所示。随着加速电压的提高和收集半角的增大，谱仪的探测效率也越高。

在进行电子能量损失谱分析时可以采用成像模式或电子衍射模式。对于成像模式，在透射电镜的观察面上呈现图像，在电子能量损失谱仪的入射点则形成衍射花样，此时谱仪收集半角的大小可以通过电镜的物镜光阑来调整；对于衍射模式，在电镜的观察面上呈现衍射花样，在电子能量损失谱仪的入射点则形成图像，这时可以采用谱仪入射光阑来调整收集半角的大小。在实际操作中应该选择合适的谱仪收集半角，过大的收集半角将损害电子能量损失谱的能量分辨率。

样品的厚度对电子能量损失谱有很大影响。随着样品厚度的增加，电子受到非弹性散射的机会增大，因而引起谱线背底的增加将大于电离信号强度的增加，降低谱线的信噪比。图 10.4-13 为不同厚度的镍钛合金中 Ti 的 $L_{2,3}$ 电离峰的

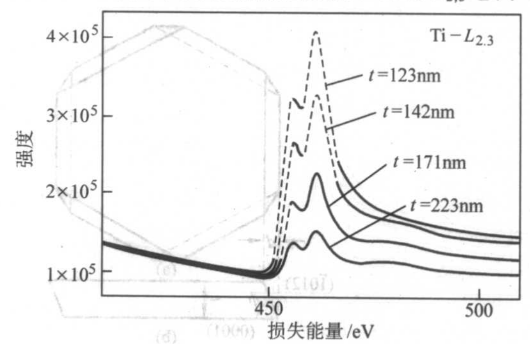


图 10.4-13　镍钛合金中 Ti $L_{2,3}$ 电离峰峰背比与样品厚度关系



峰背比。如果用电离峰边前面的背底作规一化处理，镍钛合金样品的厚度越薄，$L_{2,3}$电离峰的强度越高。一般电子能量损失谱分析时要求被分析样品的厚度小于该样品非弹性散射平均自由程，通常取非弹性散射平均自由程的一半为最佳厚度。对于操作电压为 200 kV 的透射电镜而言，样品的厚度在 100 nm 以下比较理想。同时应注意样品的辐照损伤对电子能量损失谱分析结果所造成的影响。

5 电子能量损失谱应用

5.1 等离子峰以及样品厚度的检测

如前所述，在电子能量损失谱的低能损失区域主要是由于等离子激发引起的电子能量损失。入射电子的能量损失 E_p 与等离子振荡频率存在以下关系：$E_p = \hbar\omega_p$，其中等离子振荡频率$\omega_p = e(n_F/\varepsilon_0 m^*)^{1/2}$，与样品中自由电子浓度的平方根成正比。由于不同物质的自由电子浓度不同，因此可以利用等离子峰能量损失的大小，研究和鉴别样品中存在自由电子浓度差异的物相。一般导体和半导体材料中，弱束缚电子振荡引起的等离子峰能量损失大约为十几个电子伏特，而在绝缘体中，束缚较紧的电子振荡引起的等离子峰能量损失约为 20 多个电子伏特。对电子能量损失谱低能损失函数进行精细 Kramers-Kronig 分析，可以获得物质能带间的电子跃迁以及能隙等信息。

电子能量损失谱的等离子峰与样品的厚度密切相关，可以用于样品厚度的检测，尤其是当样品很薄，用其他方法如会聚束电子衍射和等厚度条纹都较难检测的情况。等离子峰随着样品厚度的增大而增加和增多，而零损失峰的强度却随着样品厚度的增大而减小，如图 10.4-14 所示。一般穿过样品厚度为 t 的零损失峰的强度 I_0 可以表达为：

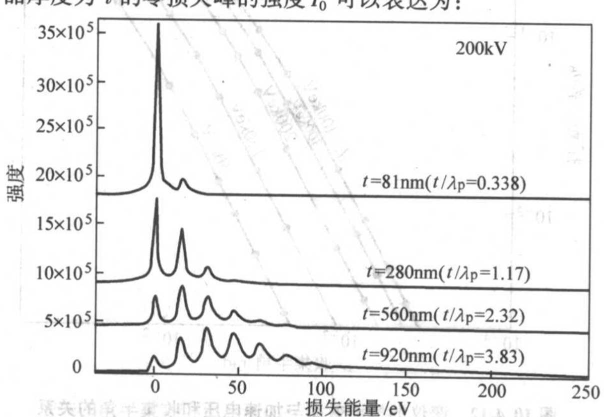


图 10.4-14 铝低能区能量损失谱与样品厚度的关系

$$I_0 = I_T \exp\{-t/\lambda(\beta)\}$$

式中，I_T 为入射电子束强度；$\lambda(\beta)$ 为非弹性散射的平均自由程；β 为收集半角。对于非弹性散射的平均自由程而言，等离子激发的平均自由程 $\lambda_p(\beta)$ 起决定性作用。于是样品的厚度可以表达为：

$$t = \lambda_p(\beta)\ln(I_T/I_0)$$

从电子能量损失谱上可以很容易地得到 I_0 和 I_T，如果已知 $\lambda_p(\beta)$，就能够精确测得样品的厚度 t。

图 10.4-15 对利用电子能量损失谱方法和等厚度条纹法分别测定的金属铝样品的厚度进行了比较，从图中可以看出，利用电子能量损失谱方法测得的样品厚度与在双束衍射条件下等厚度条纹法测得的相对厚度有很好的线性关系，从晶体被激发的（111）衍射所对应的消光距离可以求得加速电压为 200 kV，接收角 β = 8 mrad 时的等离子激发平均自由程 λ_p 为 240 nm。

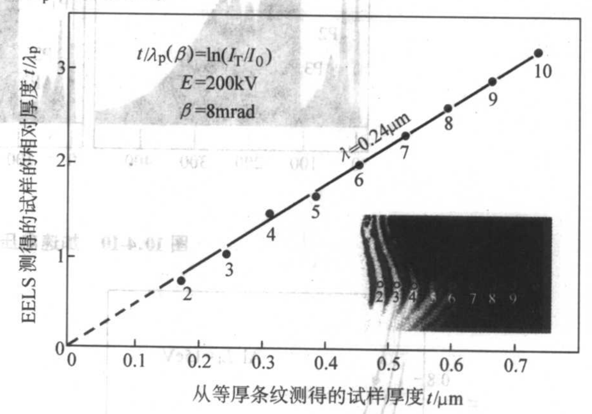
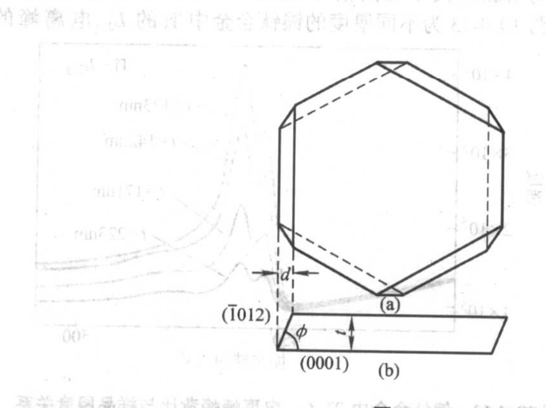


图 10.4-15 能量损失谱法和等厚度条纹法分别测定铝样品厚度的比较

如果已知样品的厚度，可以利用电子能量损失谱上述关系求得样品的等离子激发平均自由程。图 10.4-16 是用厚度已知的六角形盘状氧化铁粒子通过电子能量损失谱测得的 ln（I_T/I_0）与样品厚度 t 的关系，六角形盘状氧化铁粒子的外形如图 10.4-16 所示。当入射电子束平行于晶体的［0001］方向时，从样品侧面的宽度可以求出样品的厚度，同时利用样品的边缘可以得到一系列不同厚度时的 ln（I_T/I_0）。图 10.4-16 表明 ln（I_T/I_0）与样品的厚度之间具有良好的线性关系，即使在通道条件下，这种线性关系也成立。据此可以求出在 200 kV 加速电压时氧化铁粒子的等离子激发平均自由程 λ_p 为 120 nm ± 10 nm，利用这个氧化铁粒子的等离子激发平均自由程可以确定其他复杂形状的氧化铁样品的厚度。



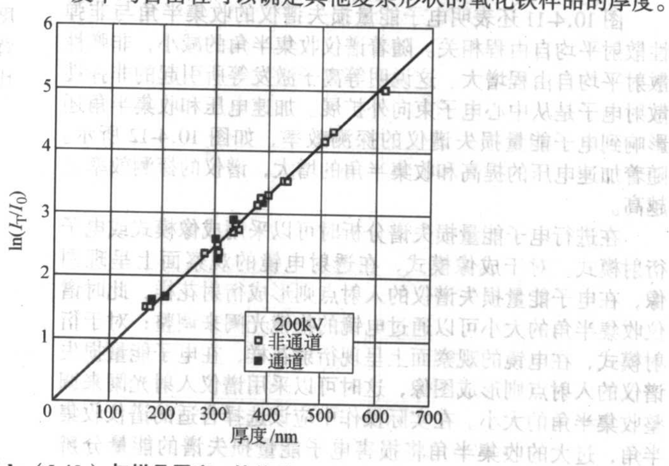


图 10.4-16 氧化铁粒子 ln（I_T/I_0）与样品厚度 t 的关系

5.2　元素的定量分析

由于某元素内壳层电子激发引起的电离损失峰起始点的能量对应于内壳层电子能量与费米能之差，在电子能量损失谱中，该元素电离损失峰能量起始点的位置总是近似一致。同一元素在不同化学键态，其电离损失峰的能量起始点可能存在几个电子伏特的化学位移。因此通过标定电离损失峰的能量坐标可以对元素进行定性的鉴别。与X射线能谱不同，在电子能量损失谱中元素内壳层电子电离的电离损失峰重叠在很高的背底上。从电离损失峰的信号强度对元素进行定量分析时，就必须扣除电离损失峰的背底，最常用的方法是采用以下经验公式：

$$I = AE^{-r}$$

式中，A 和 r 值可以通过对电离损失峰前沿能量区间 Γ 的背底强度通过最小二乘法拟合得到，然后将峰的背底强度按照 AE^{-r} 外推到电离损失峰曲线的下方 Δ 区域，作为电离损失峰的背底予以扣除，如图10.4-17所示。

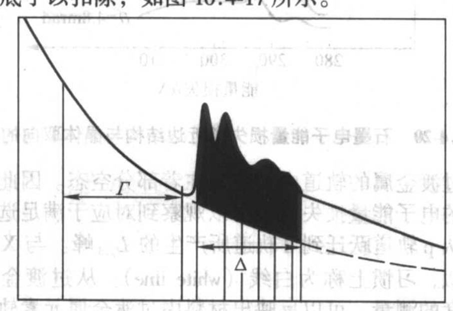


图10.4-17　电离损失峰扣除背底的示意图

当样品很薄时，某元素电离损失峰的强度 I_k 可以近似地表达为：

$$I_k = NI_0\sigma_k$$

式中，N 为样品单位面积上元素的原子数，σ_k 为元素的散射截面，I_0 为未散射电子束（零损失峰）强度。事实上，强度总是在一定的散射角 β 和一定的能量区间 Δ 中进行积分。此时，元素电离损失峰的强度 I_k（β，Δ）可以近似表示为：

$$I_k(\beta,\Delta) = NI(\beta,\Delta)\sigma_k(\beta,\Delta)$$

式中，I（β，Δ）为低能损失区间的强度积分，σ_k（β，Δ）为元素的部分散射截面。利用上述公式可以求得给定元素的绝对含量：

$$N = I_k(\beta,\Delta)/I(\beta,\Delta)\sigma_k(\beta,\Delta)$$

当样品含有二种以上元素时，通常使用以下计算公式：

$$N_a/N_b = I_{ka}(\beta,\Delta)\sigma_{jb}(\beta,\Delta)/I_{jb}(\beta,\Delta)\sigma_{ka}(\beta,\Delta)$$

这里可以采用不同元素（a，b）的电离损失峰，一般K激发适用于轻元素（Z<15），L，M 激发适用于重元素。

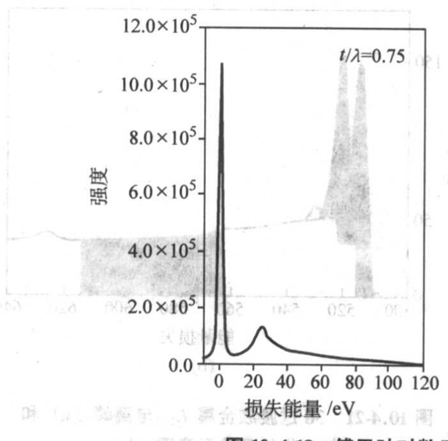
定量计算公式中元素的散射截面可以通过理论计算或实验方法来得到。Egerton采用类氢原子模型和量子力学理论计算了 K、L 和 M 激发的散射截面；Rez采用Hartree-Slater模型计算得到的 L 和 M 激发的散射截面更为精确，这些计算程序一般都包含在电子能量损失谱分析软件中。实验上采用标样法来求出元素的散射截面。由于影响电子能量损失谱实验结果的因素比较多。因此，要求被分析元素在标样和未知样品中的化学键状态相同，样品的厚度一致，以及电子能量损失谱分析时的实验条件也应该完全一致。与X射线能谱分析不同，在采用电子能量损失谱进行元素定量分析时一般都采用理论计算法求得该元素的散射截面，对于 K 和 L 激发均有较好计算精度。对于重元素的 M 激发，散射截面的理论计算值误差比较大，更适合采用标样法来求散射截面。

为了定量分析元素的电离损失峰，实验得到的电子能量损失谱应该是电子单次散射所产生的谱。对于样品较厚时，多次散射对电子能量损失谱的谱形产生很大的影响。一般采用反卷积（deconvolution）方法对实验得到的电子能量损失谱进行处理，去除多次散射效应。反卷积可以分为傅里叶对数法（Fourier-log）和傅里叶比例法（Fourier-ratio）。傅里叶对数法是将实验得到的电子能量损失谱分解为零损失（即弹性散射部分贡献），单次散射，二重散射等等的总和，并利用实验谱中的零损失峰，最后通过数据处理得到单次散射的电子能量损失谱。图10.4-18表明利用傅里叶对数反卷积法处理Al厚样品前后的电子能量损失谱存在着很大的差异，左图为零损失峰，右图中实线是未处理前存在多次散射的能量损失谱，阴影部分是处理后得到的单次散射的能量损失谱。经傅里叶对数反卷积法处理后得到的单次散射的能量损失谱可以用来进行元素的定量分析。

在应用电子能量损失谱进行化学成分分析时的探测限是指最小可探测质量（MDM）和最小可探测质量分数（MMF），影响这二项指标的主要因素有元素电离损失峰的强度、信噪比、探测效率和分析时间。一般对于场发射透射电子显微镜，最小可探测质量可以达到 10^{-21} g，最小可探测质量分数则可以达到0.3%左右。

5.3　近边结构和广延精细结构

电子能量损失谱电离损失峰的强度分布不仅取决于原子的散射截面，而且与原子的态密度分布密切相关。电子能量损失谱电离损失峰附近从峰起始点以上约50 eV范围的强度分布称为能量损失近边结构（ELNES），能量损失近边结构复制了原子费米能级以上未占有态密度分布。因此可以通过电子能量损失谱电离损失近边结构，研究材料的电子结构或化学价态信息。



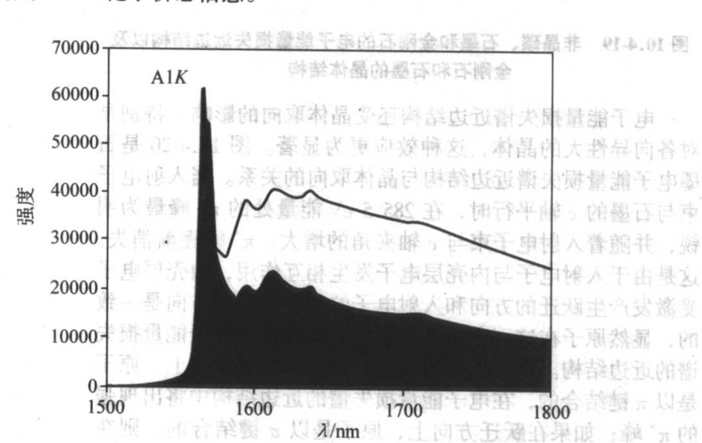
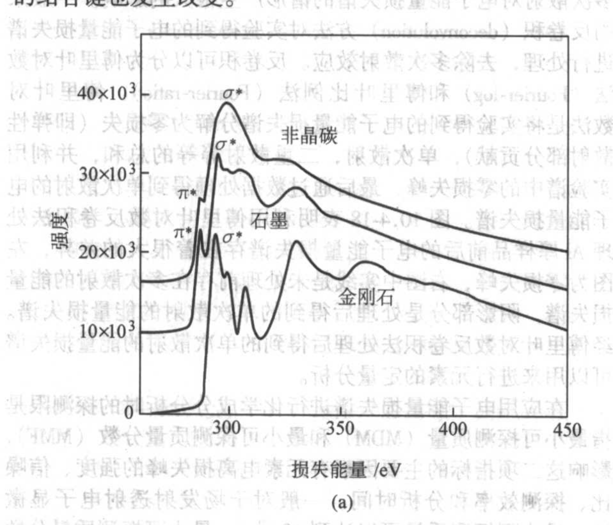


图10.4-18　傅里叶对数反卷积法处理Al厚样品前后的电子能量损失谱比较

图 10.4-19a 是具有不同晶体结构的非晶态碳、石墨和金刚石材料的电子能量损失近边结构，图 10.4-19b、19c 是金刚石和石墨的晶体结构。从图中可以看出非晶态、石墨和金刚石材料的电子能量损失谱的近边结构存在明显的差异。在完整的金刚石晶体结构中，碳与周围四个碳原子结合，形成很稳定的 σ 键，因此在电子能量损失谱 292.5 eV 处观察到对应于 σ 键未占有的反键轨道 σ^* 的近边结构；在呈六边形层状结构的石墨晶体结构中，同一层面上三个碳原子以 σ 键结合，不同层面上的碳原子则以 π 键结合，反映在电子能量损失谱上同样是在 292.5 eV 处出现 σ^* 的近边结构，同时在 285.5 eV 处出现 π 键未占有的反键轨道 π^* 的近边结构。对于非晶态碳，在 π^* 峰位置处观察到的峰很弱，同时其 σ^* 峰被扩展宽化，说明形成 σ 键原子间距在非晶态碳中是变化的。值得指出的是虽然在完整的金刚石中观察不到 π 键，但在金刚石晶界和其他晶格缺陷等处可以观察到 π 键的存在，说明在金刚石的晶格缺陷处原子结构的变化导致碳原子的结合键也发生改变。



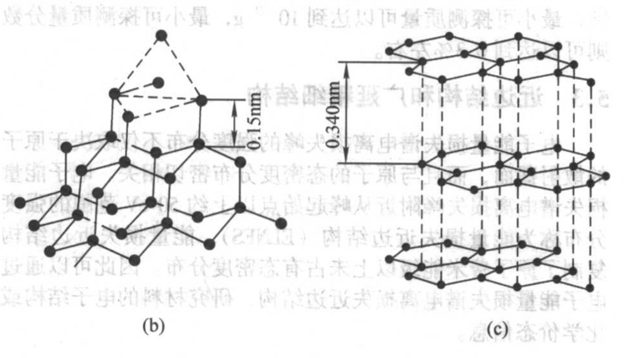


图 10.4-19　非晶碳、石墨和金刚石的电子能量损失近边结构以及金刚石和石墨的晶体结构

电子能量损失谱近边结构还受晶体取向的影响，特别是对各向异性大的晶体，这种效应更为显著。图 10.4-20 是石墨电子能量损失谱近边结构与晶体取向的关系。当入射电子束与石墨的 c 轴平行时，在 285.5 eV 能量处的 π^* 峰最为明锐，并随着入射电子束与 c 轴夹角的增大，π^* 峰逐渐消失。这是由于入射电子与内壳层电子发生相互作用，内壳层电子受激发产生跃迁的方向和入射电子的动量转移的方向是一致的，显然原子在这一方向上的能带结构将影响电子能量损失谱的近边结构。就上述石墨而言，如果在跃迁方向上，原子是以 π 键结合的，在电子能量损失谱的近边结构中将出现强的 π^* 峰；如果在跃迁方向上，原子是以 σ 键结合的，则在近边结构中将出现强的 σ^* 峰。

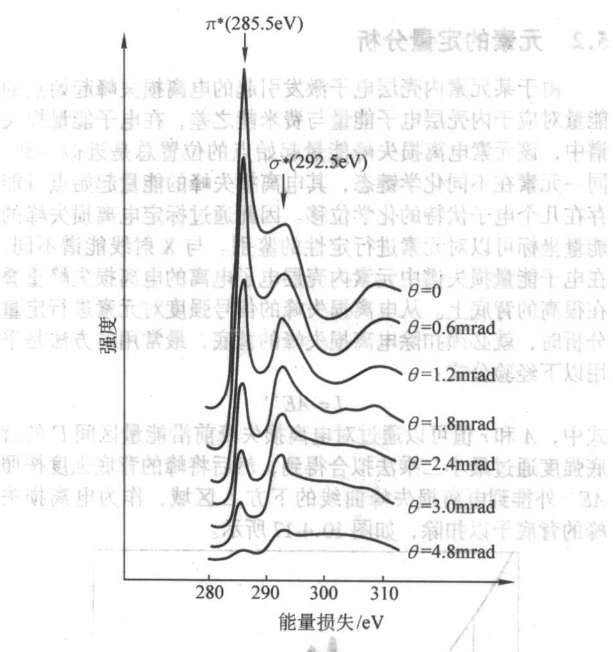
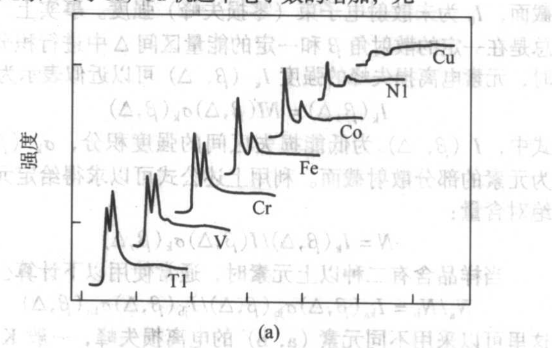


图 10.4-20　石墨电子能量损失谱近边结构与晶体取向的关系

在过渡金属的轨道中一般存在着部分空态。因此，在过渡金属的电子能量损失谱中可以观察到对应于满足选择规则的电子从 p 轨道跃迁到 d 轨道所产生的 $L_{2,3}$ 峰。与 X 射线吸收谱类似，习惯上称为白线（white line）。从过渡金属元素白线强度的测量，可以反映出材料中过渡金属元素轨道电子的占有率。对实验得到的电子能量损失谱可以作以下处理：首先对电子能量损失谱扣除背底，以及反卷积处理，扣除多次散射因素对谱线的影响。实验测定并经扣除背底和反卷积处理得到的 3d 过渡族元素 Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu 的电子能量损失谱如图 10.4-21a 所示。从图中可以看出随着从过渡族元素 Ti 到 Cu，3d 轨道中电子数的增加，元



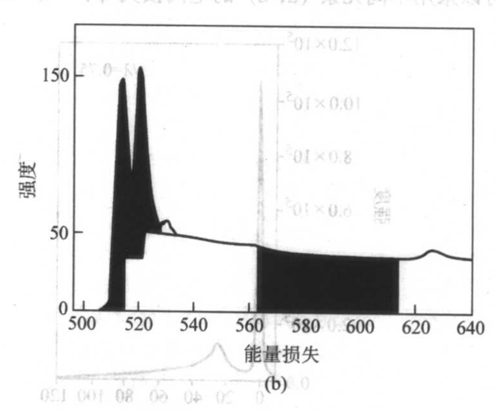


图 10.4-21　3d 过渡族金属 $L_{2,3}$ 电离峰（a）和归一化处理的示意图（b）

素 $L_{2,3}$ 电离峰的强度逐渐降低，说明过渡族元素 $L_{2,3}$ 电离峰的强度大小直接反映了其 3d 轨道中电子数多少。对图 10.4-21a 实验结果进一步作归一化处理，在这里可以把材料中某种元素的电离损失峰分解成二部分：一部分是来源于该元素处于类原子状态时对峰强度的贡献；另一部分来源于这些原子组成物质并形成特有的能带结构时对峰强度的贡献。这二部分强度的分布在远离电离峰起始能量处应该重叠，这样这二部分强度积分的差值并除以在某个能量窗口的连续谱积分（如图 10.4-21b 所示）代表了该元素轨道的未占有态（$10-n_d$），实际上反映了轨道中电子的占有率 n_d。图中元素类原子状态的能量损失谱可以通过理论计算得到。通过上述归一化处理计算得到的 3d 过渡族元素的白线强度 I 与轨道中电子占有率 n_d 存在以下线性关系：$I=1.06(1-0.094n_d)$。

利用上述方法还可以研究材料中过渡族元素轨道电子分布情况。图 10.4-22 是不同化学成分的铜铝合金中铜的电子能量损失谱近边结构。在纯铜中，由于 d 轨道填满 10 个 d 电子，不可能发生从 p 到 d 轨道的电子跃迁，因此在铜的电子能量损失近边结构中观察不到白线。在铜铝合金中，由于 Al 的 s，p 轨道和 Cu 的 3d 轨道发生杂化，在 Cu 的近边结构中可以观察到白线，而且白线强度随着合金中 Al 含量的升高而增强。这可以理解为 Cu 的 3d 轨道的电子向 Al 发生转移，使 3d 轨道出现部分未占有态，从而发生从 p 到 d 轨道的电子跃迁，在铜的电子能量损失谱近边结构中出现白线。

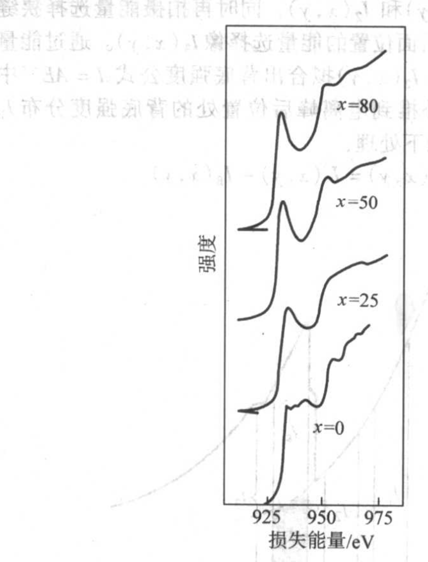


图 10.4-22 不同化学成分铜铝合金中铜的电子能量损失谱近边结构

电子能量损失近边结构可以通过量子力学或其他理论方法进行模拟计算，这对于电子能量损失谱实验结果的解释十分重要。目前通常采用多重散射理论（multiple scattering theory）和自洽单电子能带理论（self-consistent one-electron band theory）方法进行计算。通过对电子能量损失近边结构理论模拟和电子能量损失谱实验结果对比研究，并结合物质态密度的计算，可以深入研究物质的电子结构。

与 X 射线吸收边广延精细结构（EXAFS）相似，在电子能量损失谱近边结构以上到几百个电子伏特范围内存在周期较长且振幅很弱的调制结构，称为电子能量损失谱广延精细结构（EXELFS），它是被入射电子电离出来的出射电子波函数与被近邻原子背散射回来的电子波函数之间的相干效应。对于电子能量损失谱广延精细结构，可以通过数学处理，扣除背底和多重散射因素，变换成波矢空间的振荡函数，然后对这种振荡函数进行傅里叶变换，并和相应的散射相位移校正，从而获得以被电离原子为中心的径向分布函数（RDF）。该径向分布函数描述了该元素的配位原子数及相邻原子间距等近邻原子结构信息。

图 10.4-23 分别是晶态和非晶态硼化钛结构模型以及通过电子能量损失谱测定的晶态和非晶态硼化钛的径向分布函数。从图中可以看出二种不同形态硼化钛中 B—B 最近邻原子间距基本一致，但晶态中 Ti—B 原子间距较非晶态更短，同时还反映出晶态中 B—B 次近邻原子间距。

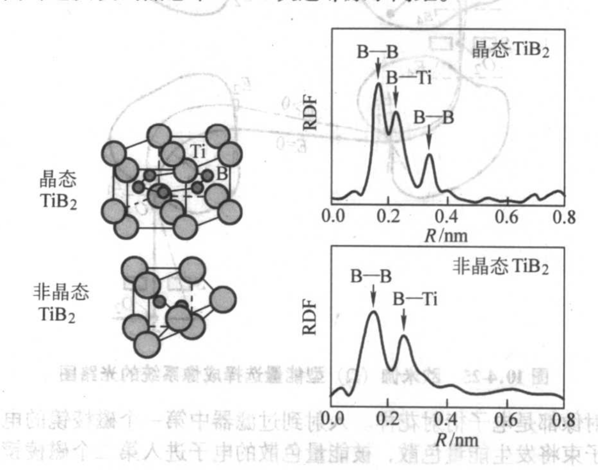


图 10.4-23 晶态和非晶态 TiB_2 结构模型及其径向分布函数

6 能量选择成像原理和应用

6.1 能量选择成像系统和原理

电子能量选择成像系统是在电子能量损失谱仪基础上发展起来的，目前主要有二种类型，如图 10.4-24 所示。一种是安装在电子显微镜镜筒中的能量选择成像系统（也可以称其为能量过滤器），其中最典型的是欧米伽（Ω）型能量过滤器（图 10.4-24a），由四块磁棱镜组成，其形状像希腊字母 Ω。图 10.4-25 是欧米伽（Ω）型能量过滤器的光路图，能量过滤器上方的中间镜形成的像作为过滤器的入射像，在过滤器的出射点处形成出射像。当电镜处于成像模式时，中间镜的焦点在物镜的像平面上，过滤器的入射像和出射像均为电子显微像；当电镜处于衍射模式时，中间镜的焦点在物镜的后焦面（电子衍射花样平面）上，过滤器的入射像和出

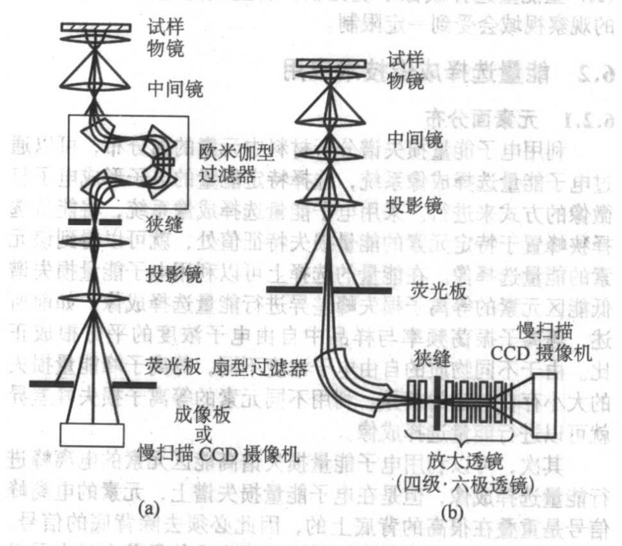


图 10.4-24 电子能量选择成像系统示意图

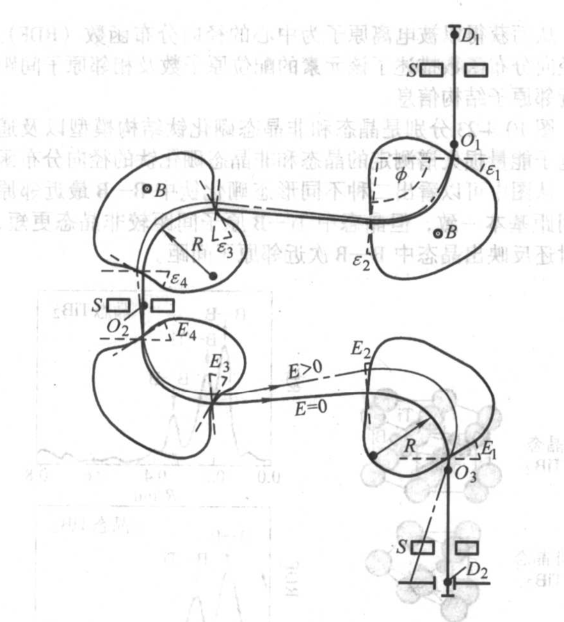


图 10.4-25　欧米伽（Ω）型能量选择成像系统的光路图

射像都是电子衍射花样。入射到过滤器中第一个磁棱镜的电子束将发生能量色散，被能量色散的电子进入第二个磁棱镜会聚后，进入到第三磁棱镜发生能量色散，并经第四个磁棱镜再一次会聚，这样会聚面 O_3（也称为无能量色散面）后面的电子产生很大的能量色散，同时电子束回到电镜的光轴上来。如果将过滤器后面投影镜的焦点调整到能量过滤器后面的无能量色散面 O_3 上，并通过在能量色散面 D_2 处的能量选择狭缝，可以进行能量选择成像。如果将投影镜的焦点调整到能量过滤器后面的能量色散面 D_2 上，则能够观察到电子能量损失谱。可以采用慢扫描 CCD 摄像机或成像板作为记录系统。

另一种是安装在电子显微镜摄像装置下方的后置式能量选择成像系统，通常为扇形谱仪（图 10.4-24b）。后置式能量选择成像系统由磁棱镜、谱放大透镜组、能量选择狭缝、像放大透镜组、慢扫描 CCD 相机等组成，它将能量选择狭缝置于能量色散面上，选择特定能量的电子，再经像放大透镜组进行能量选择成像。后置式能量选择成像系统的优点是可以安装在各种类型的透射电子显微镜上，但是与欧米伽（Ω）型能量选择成像系统比较，后置式能量选择成像系统的观察视域会受到一定限制。

6.2　能量选择成像技术应用

6.2.1　元素面分布

利用电子能量损失谱分析材料中元素的面分布，可以通过电子能量选择成像系统，选择特定能量的电子形成电子显微像的方式来进行。采用电子能量选择成像系统，将能量选择狭缝置于特定元素的能量损失特征值处，就可以得到该元素的能量选择像。在能量的选择上可以利用电子能量损失谱低能区元素的等离子损失峰异进行能量选择成像。如前所述，等离子振荡频率与样品中自由电子浓度的平方根成正比。由于不同物质的自由电子浓度不同，等离子峰能量损失的大小存在一定的差异。利用不同元素的等离子损失峰差异就可以进行能量选择成像。

其次，可以利用电子能量损失谱高能区元素的电离峰进行能量选择成像，但是在电子能量损失谱上，元素的电离峰信号是重叠在很高的背底上的，因此必须去除背底的信号，并通过一定的图象处理才能获得元素本身信号分布的电子显微图像。扣除背底的方法有以下几种方法，比较常用的是双窗口方法，如图 10.4-26 所示。在同一个视域分别拍摄能量选择狭缝置于元素电离峰前面的位置的能量选择像 $I_1(x,y)$ 和能量选择狭缝置于元素电离峰后面的位置的能量选择像 $I_2(x,y)$，并进行以下处理：

$$I_s(x,y)=I_2(x,y)/I_1(x,y)$$

图 10.4-26　双窗口方法原理示意图

经过上述处理得到的信号表示元素信号与背底的跃迁比例（jump-ratio），也称为跃迁比例法。

第二种方法称为三窗口方法，如图 10.4-27 所示，在同一个视域分别拍摄能量选择狭缝置于元素电离峰前面位置的能量选择像 $I_1(x,y)$ 和 $I_2(x,y)$，同时再拍摄能量选择狭缝置于元素电离峰后面位置的能量选择像 $I_3(x,y)$。通过能量选择像 $I_1(x,y)$ 和 $I_2(x,y)$ 拟合出背底强度公式 $I=AE^{-r}$ 中的参数 A 和 r，外推到电离峰后位置处的背底强度分布 $I_B(x,y)$，并进行以下处理：

$$I_s(x,y)=I_3(x,y)-I_B(x,y)$$

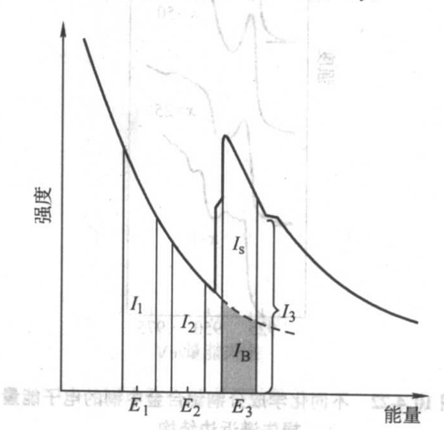


图 10.4-27　三窗口方法原理示意图

经过上述处理得到的信号代表元素的分布。对于存在元素电离峰重叠的情况，可以采用所谓四窗口方法来进行处理。

图 10.4-28 采用能量选择成像（跃迁比例法）分析 10% Cr 钢中碳化物的分布，其中图 10.4-28a 是零损失明场衍衬像，表明黑色碳化物沿晶界分布；图 10.4-28b、28c、28d 分别采用 Fe，Cr 和 V 的 $L_{2,3}$ 电离峰能量选择成像，对照图 10.4-28a 可以非常直观地观察到 10% Cr 钢中碳化物为铬和钒的碳化物，铬和钒碳化物的形态，以及这些碳化物沿着材料晶界的分布情况。

6.2.2　化学键分布

如前所述，电子能量损失谱电离损失峰的近边结构反映了材料的电子结构或化学价态信息。同一种元素不同的电离损失峰的近边结构反映该元素不同的电子结构或化学价态。

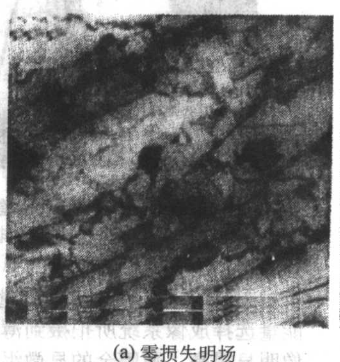


利用元素不同的电离损失峰的近边结构来进行能量选择成像，就可以得到特定元素的化学键分布情况。

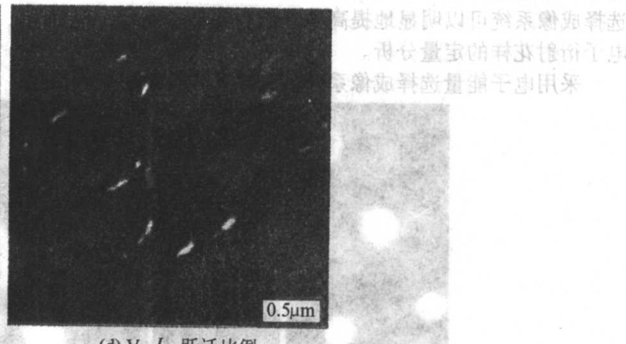
图 10.4-29 是采用化学气相沉积方法在金属表面上生长的金刚石薄膜的电子显微像，从中区分不出在金刚石薄膜和金属界面处，以及薄膜内部的晶体结构和化学键的差别。但从金刚石薄膜和金属界面处，以及薄膜内部的电子能量损失谱电离损失峰的近边结构分析，它们存在着明显的差异，如右上图所示。其中金刚石薄膜和金属界面处的电离损失峰的近边结构出现明显的 π^* 峰，同时其 σ^* 峰被扩展宽化，说明在界面处的碳为非晶结构；而薄膜内部的电离损失峰近边结构仅出现明锐的 σ^* 峰，说明是金刚石结构。如果以 π^* 峰来进行能量选择成像，可以得到金刚石薄膜中 π 键的分布，如左下图所示，从图中可以看出在薄膜和金属界面处碳是以非晶态形式存在的；如果以 σ^* 峰来进行能量选择成像可以得到右下图，该图反映了薄膜中 σ 键的分布情况，说明薄膜在离开界面一定距离后完全是金刚石结构。以上分析结果表明采用上述特定化学气相沉积方法在金属表面生长金刚石薄膜时，在金刚石薄膜和金属界面处存在一层非晶碳过渡层，这对于研究金刚石与金属表面的结合问题具有重要意义。

6.2.3 提高衍射花样和衍衬像质量

在进行电子衍射分析和衍衬成像时，由于动力学效应和电子的非弹性散射，衍射花样和衍衬图像上会产生很强的背底，从而给电子衍射花样的定量分析造成困难，同时降低了衍衬像的衬度和分辨率质量。出现在衍射花样上的背底主要是由于热漫散射和等离子激发所引起的，根据晶格振动的爱因斯坦理论，热漫散射强度在倒易晶格原点为零，并随散射



(a) 零损失明场　(b) Fe−L_{23}跃迁比例



(c) Cr−L_{23}跃迁比例　(d) V−L_{23}跃迁比例

图 10.4-28　采用跃迁比例法测定 10% Cr 钢中元素面分布

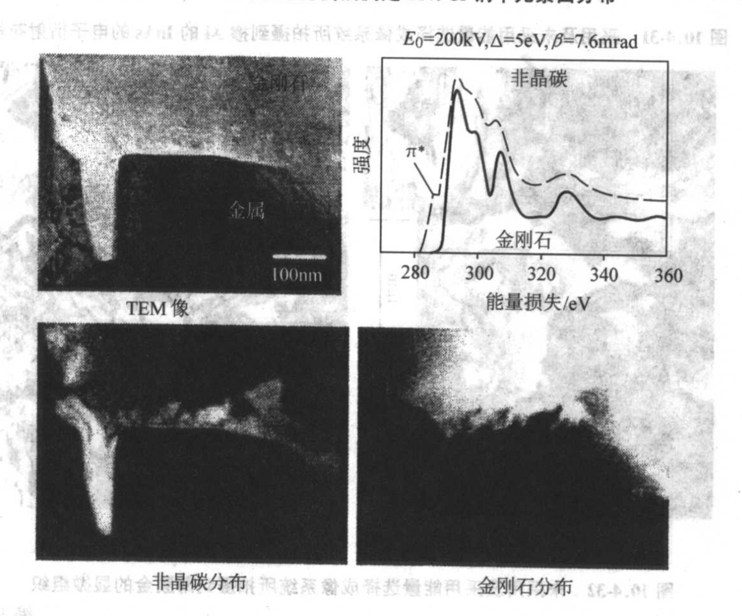
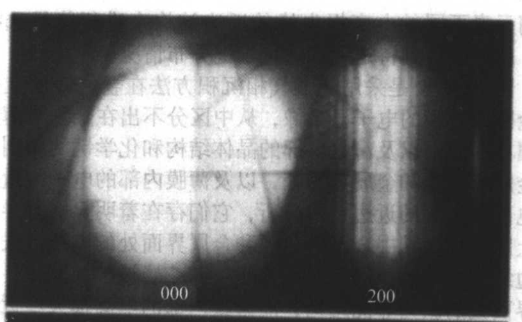


图 10.4-29　在金属表面上生长的金刚石薄膜的电子显微像及其化学键分布

角的增大而增强，在达到最大值后随散射角的进一步增大而缓慢减弱。热漫散射所导致的电子能量损失很小，通常的电子能量选择成像系统很难完全去除这种非弹性散射，可以采用装有冷阱冷却的试样台来降低这种热漫散射效应。等离子激发所引起的电子能量散射在0～30 eV，等离子散射所造成的背底在透射束周围有很高的强度，并随散射角的增大而急剧减弱。因此，在进行会聚束电子衍射花样分析，以及有序结构的弱超点阵斑点分析时，通常需要通过电子能量选择成像系统来去除热漫散射和等离子激发所引起的背底。

由于等离子散射在透射束和低指数反射周围产生很大的背底，为了精确测量会聚束电子衍射花样中HOLZ线的强度，需要去除这些非弹性散射效应所造成的背底。图10.4-30为未采用及采用了电子能量选择成像系统所拍摄到的硅的会聚束电子衍射花样。从图中可以看出，由于使用了能量宽度为20 eV的狭缝，在由弹性散射电子形成的电子衍射花样中可以更加清晰地观察到双束条件下存在于会聚束衍射花样中明锐的HOLZ线，从而可以精确地测量HOLZ线的位置和强度，并进一步得到晶体结构，结构因子以及晶体电荷密度分布等定量信息。图10.4-31是掺Al的InAs半导体材料的电子衍射花样，其中图10.4-31a为未使用电子能量选择成像系统，在常温下拍摄到的电子衍射花样，电子衍射花样中的弱超点阵斑点十分模糊；图10.4-31b是在107 K下拍摄到的电子衍射花样，电子衍射花样质量有所提高；图10.4-31c是采用电子能量选择成像系统，并在107 K拍摄到的电子衍射花样，弱超点阵斑点非常明锐。因此，使用冷台和电子能量选择成像系统可以明显地提高电子衍射花样的质量，有利于电子衍射花样的定量分析。

采用电子能量选择成像系统，去除非弹性散射所造成的背底，利用零损失峰附近的弹性散射电子参与成像可以提高衍衬图像的衬度和分辨率质量。图10.4-32是未采用及采用能量选择成像系统所拍摄到薄膜金的显微组织，能量选择成像明显提高了薄膜金的显微组织的衬度质量。不仅如此，有时还可以采用电子能量选择成像系统，仅让某能量损失区域的部分非弹性散射电子参与成像来提高图像的质量，这对于某些生物样品特别有效。



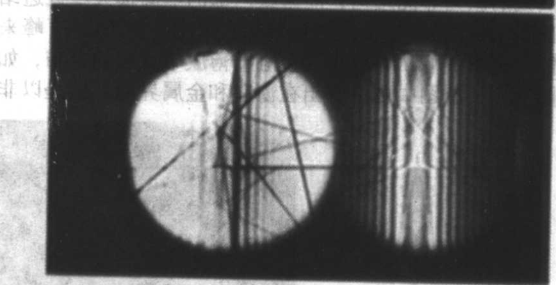


图10.4-30 未采用及采用能量选择成像系统所拍摄到硅的会聚束电子衍射花样

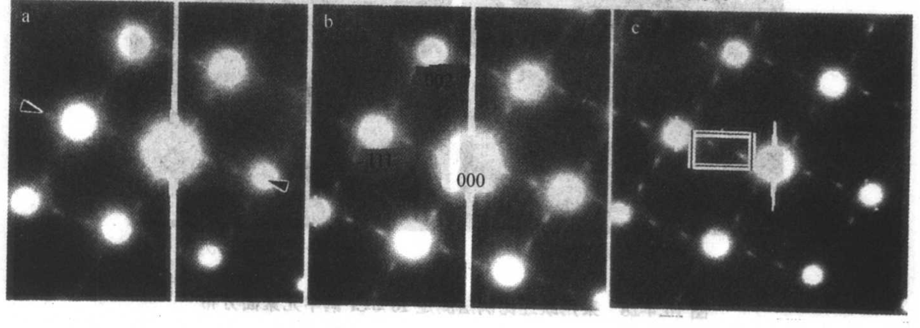


图10.4-31 采用及未采用能量选择成像系统所拍摄到掺Al的InAs的电子衍射花样

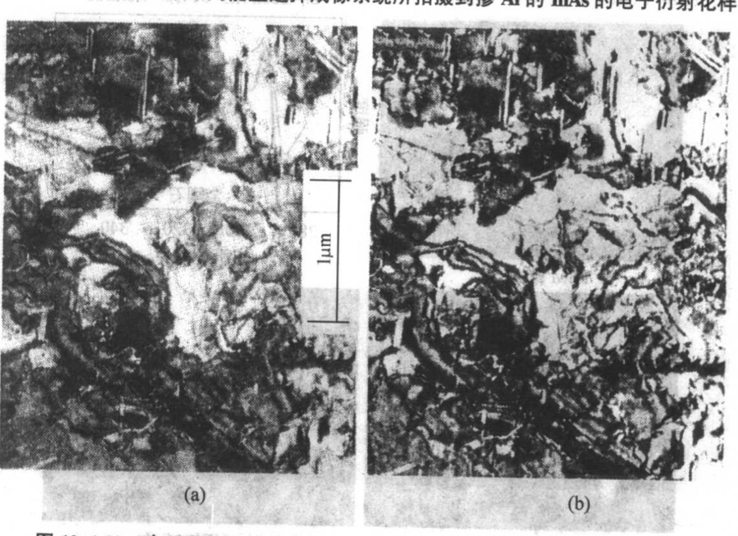


图10.4-32 未采用及采用能量选择成像系统所拍摄到薄膜金的显微组织

编写：孙　坚（上海交通大学）



第 5 章　扫描电镜显微分析

扫描电子显微镜的简称为扫描电镜（Scanning Electron Microscope，SEM）。SEM 是材料科学领域中应用最广泛的一种显微分析仪器，现在大部分 SEM 都配备了能谱仪（Energy Dispersive Spectrometer，EDS），波谱仪（Wavelength Dispersive Spectrometer，WDS）也开始与 SEM 组合。配备了能谱仪和波谱仪的 SEM 不但可以进行试样的形貌观察，而且可以进行微区成分分析。如果配备了电子背散射衍射（Electron Backscatter Diffraction，EBSD）附件，还可以进行材料微区结构、晶体取向、显微织构等的研究。SEM 是用细聚焦的电子束轰击试样表面，通过电子与试样相互作用产生的二次电子、背散射电子、特征 X 射线等信息对试样表面或断口形貌进行观察和成分分析。现在钨灯丝电子枪 SEM 的二次电子像分辨率可达 3 nm，场发射 SEM 二次电子像的分辨率为1 nm 左右，超高分辨率场发射 SEM 分辨率可达到 0.4 nm。SEM 已广泛用于材料、冶金、矿物、地质、生物学等领域。

1　入射电子与固体试样的交互作用

扫描电镜、电子探针等电子束显微分析仪器的分析基础，是探测和分析入射电子与固体相互作用产生的各种信息。一束细聚焦的电子束轰击试样表面时，入射电子与试样的原子核和核外电子将产生弹性或非弹性散射作用，并激发出反映试样形貌、结构和组成的各种信息，如二次电子、背散射电子、吸收电子、阴极发光和特征 X 射线等（图 10.5-1）。

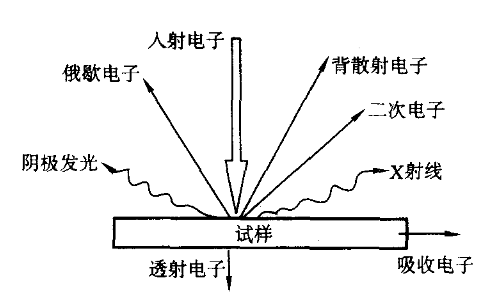


图 10.5-1　入射电子与试样相互作用产生的各种信息

扫描电镜和电子探针仪主要用二次电子和背射电子观察试样的形貌，用特征 X 射线进行成分分析。各种信号在试样中所产生的深度各不相同，图 10.5-2 为各种信息在试样中的深度（Z_x）分布。

从图中可以看出，俄歇电子的穿透深度最小，一般逸出深度小于 1 nm，二次电子小于 10 nm。

下面将电子探针与扫描电镜分析中常用信息分述如下。

1.1　二次电子

入射电子与试样中弱束缚价电子非弹性散射结果而发射的电子，称二次电子。二次电子能量比较低，习惯上把能量小于 50 eV 的电子统称为二次电子。二次电子仅在试样表面 5 ~ 10 nm 的深度内才能逸出表面，这是二次电子像分辨率高的重要原因之一。凸凹不平的试样表面所产生的二次电子，很容易用二次电子探测器全部收集，所以二次电子图像几乎无阴影效应，二次电子易受试样电场和磁场的影响。

二次电子的产额正比于 $K/\cos\theta$，其中 K 为常数，θ 为入射电子与试样表面法线之间的夹角。θ 角越大，二次电子产额越高，这表明二次电子对试样表面状态非常敏感。

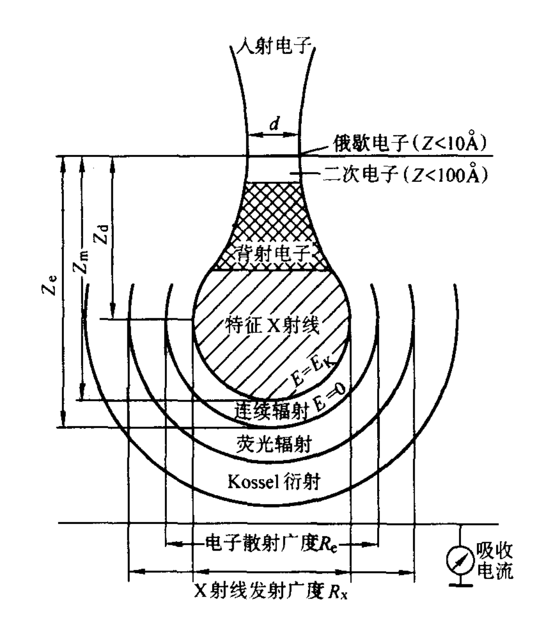


图 10.5-2　各种信息的深度分布

图 10.5-3 为二次电子发射强度与入射角的关系，图 10.5-3a 为电子束垂直入射，图 10.5-3b 为倾斜入射。图 10.5-3c 为入射角与二次电子从试样中出射距离的关系，图中 x 为产生二次电子的深度，二次电子逸出表面的最短距离则为 $x\cos\theta$，显然，大 θ 角的 $x\cos\theta$ 小，会有更多的二次电子逸出表面。当观察比较平坦的试样表面时，如果试样倾斜一定的角度，会得到信号更强的二次电子图像。

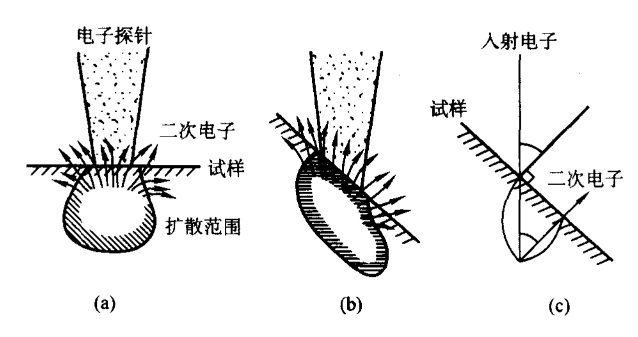


图 10.5-3　二次电子发射强度与入射角的关系

二次电子的产额除了和电子入射角、试样表面状态有关外，还与电子束加速电压、试样组成等有关。

二次电子的产额率 δ（二次电子电流 I_s 与入射电子束流 I 之比）与入射电子束能量（加速电压）的关系如图 10.5-4 所示，图 10.5-4a 为不同加速电压和不同入射角与二次电子产额率 δ 的关系。当能量等于 V_1 或 V_2 时，二次电子产额率 δ 等于 1，即入射电子束流 I_p 近似等于发射的二次电子电流 I_s（图 b）。能量在 V_1 和 V_2 之间时，二次电子产额率 δ 大于 1。如果在加速电压 V_1 和 V_2 之间观察不导电试样，不会产生试样放电现象。

通常，入射电子的能量（加速电压）增加，入射电子激发试样中原子产生的二次电子概率也增加。当入射电子能量增加时，电子在试样中的穿透深度也增加，深层电子要逸出试样表面需要较高的能量。由于二次电子能量小于50 eV，

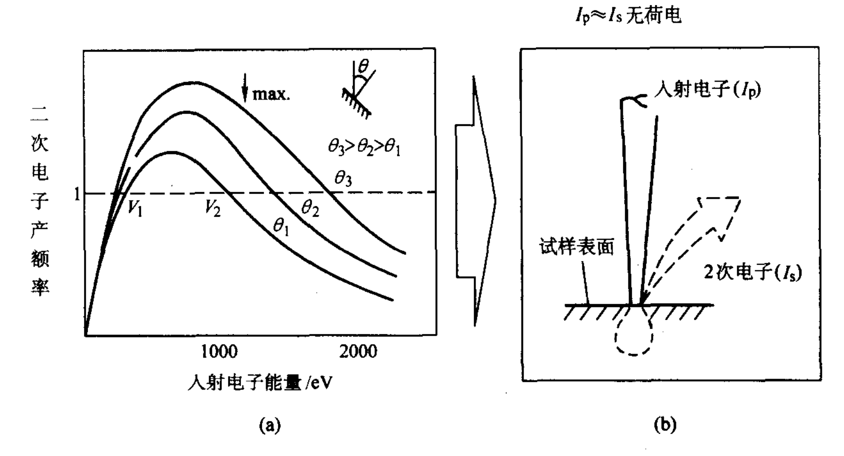


图 10.5-4　入射电子能量与二次电子产额率的关系

大于 10 nm 深度产生的二次电子不能逸出试样表面，所以二次电子产额率 δ 反而减少。图 10.5-5 的示意图说明高加速电压下二次电子低产额率的示意图。

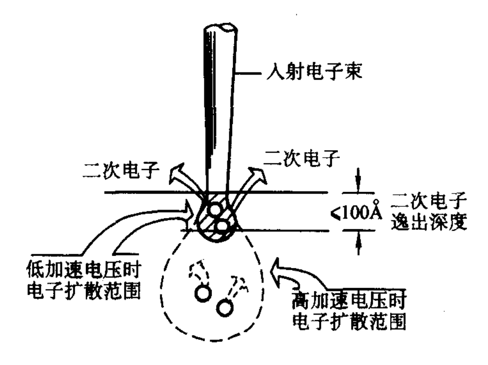


图 10.5-5　高加速电压下二次电子产额率低的示意图

图 10.5-4a 中 V_1 和 V_2 的大小与试样中元素组成及电子束入射角有关，V_1 约为 0.4～0.8 keV，V_2 约为 1～4 keV。图 10.5-6 为几个典型元素二次电子产额率 δ 与入射电子能量之间的关系。各元素的二次电子产额率 δ 与入射电子能量关系曲线的形状基本相同。

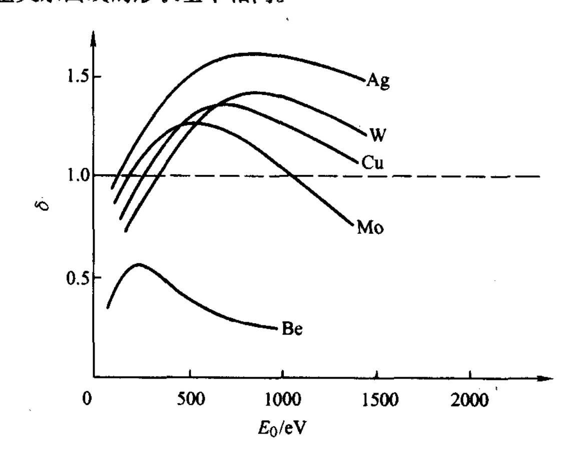


图 10.5-6　典型元素入射电子能量与二次电子产额率的关系

1.2　背散射电子

背散射电子是指入射电子与试样相互作用经多次散射后，重新逸出试样表面的高能电子，其最高能量接近于入射电子能量（E_0）。背散射电子的产额随试样的原子序数增大而增加，所以背散射电子信号的强度与试样的化学组成有关，即与组成试样的各元素平均原子序数 $\overline{Z}=\sum_i c_i z_i$ 有关，式中 C_i 为 i 元素的百分含量。背散射电子的信号强度 I 与原子序数 Z 的关系为：

$$I \propto Z^{2/3 \sim 3/4}$$

图 10.5-7 为背散射电子（BE）与二次电子（SE）的信号强度与原子序数 Z 的关系。原子序数 $Z>20$ 时，二次电子信号强度随 Z 变化很小。用背散射电子像可以观察未腐蚀试样的抛光面元素分布或相分布，并可确定元素定性、定量分析点。电子探针通常在试样上方安装二个对称分布的半导体探测器，如图 10.5-8 所示，A 和 B 为二个相同的背散射电子探测器。将 A 和 B 所探测的信号进行电路上的相加或相减处理后，能分别得到试样表面成份信息（a）和形貌信息（b），这对试样定性、定量分析点的确定及杂质和相组成的观察十分有用，有时不用腐蚀试样就可以分析和观察试样

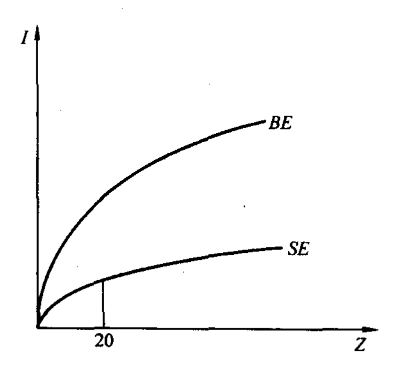


图 10.5-7　背散射电子与二次电子的信号强度与 Z 的关系

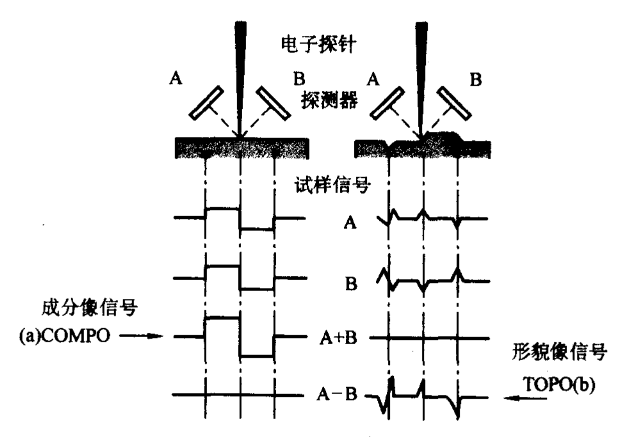


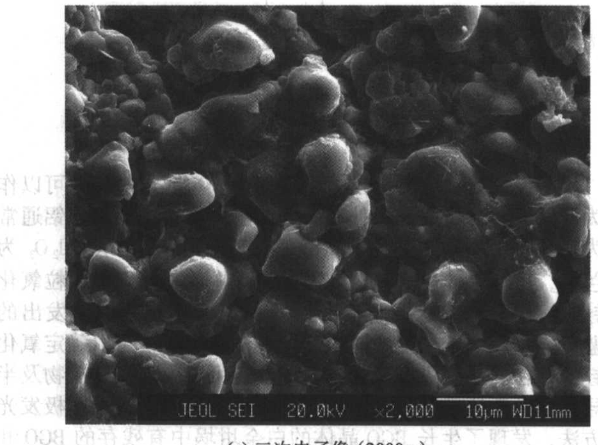
图 10.5-8　背散射电子成分像和形貌像的分离



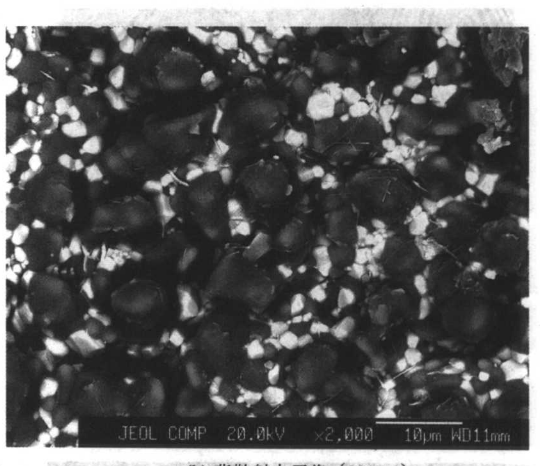
组成。现在背散射电子成分像可以区分出平均原子序数相差 0.1 以下的二种相。

图 10.5-9a 和图 10.5-9b 分别为 $MgO + SrTiO_3$ 复相陶瓷在同一个微区的二次电子像和背散射电子像，图中表明，二次电子像形貌很难分辨出 MgO 和 $SrTiO_3$ 相的亮度差别，而背散射电子像中可以明显的分辨出 MgO 相（灰色：平均原子序数低）和 $SrTiO_3$ 相（白色：平均原子序数高）。

图 10.5-10 中 a、b 和 c 分别为 ZrO_2（添加 Al_2O_3 和 MgO）氧离子导体的背散射电子像、Al K_αX 射线像和 Mg K_αX 射线像，图中背散射电子像清楚地显示了不同相组成。图 10.5-10a 中的黑色相比基体 ZrO_2 相的平均原子序数低，从图 10.5-10b 和图 10.5-10c 可以看出，图 10.5-10a 中黑色相富铝和富镁，实际上是镁铝尖晶石相。

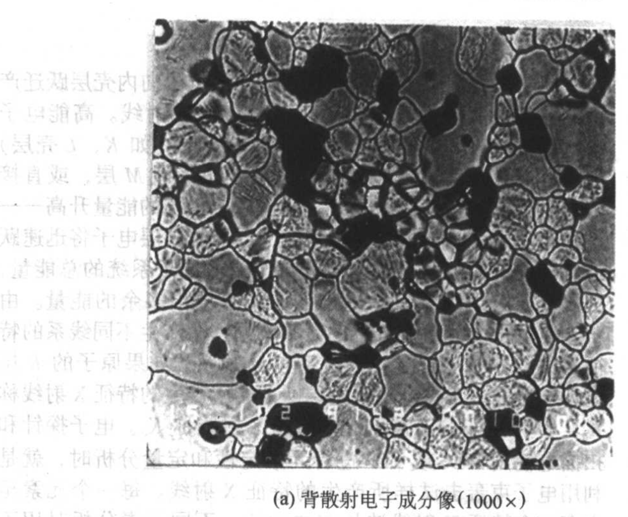


(a) 二次电子像（2000×）



(b) 背散射电子像（2000×）

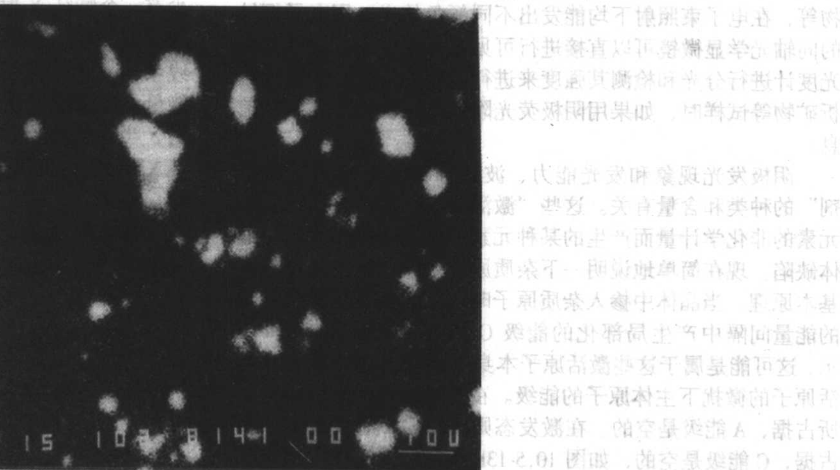
图 10.5-9　$MgO + SrTiO_3$ 复相陶瓷的二次电子像（a）和背散射电子像（b）



(a) 背散射电子成分像(1000×)



(b) MgX 射线像(1000×)



(c) AlX 射线像(1000×)

图 10.5-10　掺杂 Al、Mg 的 ZrO_2 背散射电子成分像和 Al、Mg 的 X 射线像

背散射电子的强度还与试样中的晶面取向及入射电子的入射方向有关。利用这种特性可以观察单晶和大晶体颗粒试样的生长台阶和生长条纹。生长台阶和生长条纹的高差一般都很小，但背射电子像已有明显衬度。图10.5-11为单晶β-Al_2O_3生长台阶的背散射电子像。如果用二次电子像观察这类易产生污染的材料，不但台阶衬度小，而且图像出现许多黑色污染斑（图10.5-12）。



图10.5-11　β-Al_2O_3生长台阶背散射电子像
1 000×（标尺=10 μm）

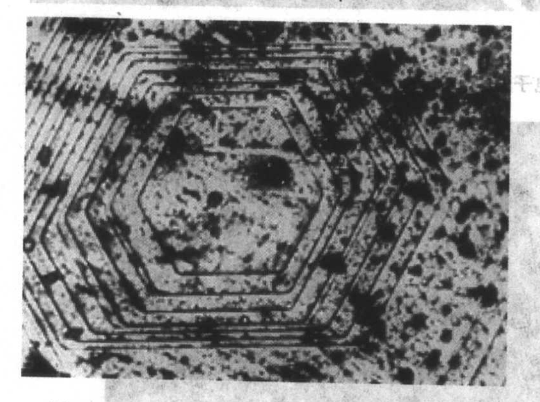


图10.5-12　β-Al_2O_3生长台阶二次电子像及污斑
1 000×

1.3　阴极发光

阴极发光是指晶体物质在高能电子的照射下，发射出可见光、红外或紫外光的现象。例如一些半导体和氧化物、矿物等，在电子束照射下均能发出不同颜色的光，用电子探针的同轴光学显微镜可以直接进行可见光观察，还可以用分光光度计进行分光和检测其强度来进行元素分析。电子探针分析矿物等试样时，如果用阴极荧光附件可以获得许多新的信息。

阴极发光现象和发光能力、波长等均与材料内“激活剂”的种类和含量有关。这些“激活剂”可以是由于物质中元素的非化学计量而产生的某种元素的过剩或晶格空位等晶体缺陷。现在简单地说明一下杂质原子导致阴极发光现象的基本原理。当晶体中掺入杂质原子时，一般会在满带与导带的能量间隔中产生局部化的能级G和A，如图10.5-13a所示，这可能是属于这些激活原子本身的能级，也可能是在激活原子的微扰下主体原子的能级。在基态时，G能级被电子所占据，A能级是空的。在激发态则相反，A能级被电子所占据，G能级是空的，如图10.5-13b所示。试样在入射电子的激发下产生大量自由载流子，满带中的空穴很快就被G能级上的电子所捕获，而导带中的电子跃迁到A能级。这就使AG中心处于激发态，当电子从A能级跳回到基态的G能级时，释放出的能量可能转变为辐射，即阴极发光，如图10.5-13c。阴极发光的波长取决于A、G之间的能量差，能量差不但与主体物质有关，也与杂质原子有关，所以阴极发光可以分析试样中的杂质元素。

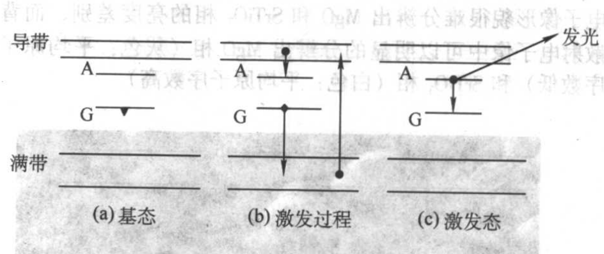


图10.5-13　产生阴极发光的示意图

阴极发光效应对试样中少量元素分布非常敏感，可以作为微区成分分析的一个补充。例如耐火材料中的氧化铝通常为粉红色，ZrO_2为兰色。锗酸铋（BGO）晶体中的Al_2O_3为兰色，BGO晶体也为兰色。钨（W）中掺入少量小颗粒氧化钍时，用电子探针检测不出钍的特征X射线，但从发出的蓝荧光（用电子探针的同轴光学显微镜观察）可以确定氧化钍的存在。从阴极发光的强度差异还可以判断一些矿物及半导体中杂质原子分布的不均匀性。例如，有人曾用阴极发光方法，发现了生长BGO晶体的白金坩埚中有残存的BGO和Al_2O_3小颗粒，这是BGO晶体生长过程中引起坩埚泄漏的主要原因之一。

1.4　特征X射线

原子内壳层电子被电离后，由外层电子向内壳层跃迁产生的具有特征能量的电磁辐射，称特征X射线。高能电子入射到试样时，试样中元素的原子内壳层（如K、L壳层）电子将被激发到较高能量的外壳层，如L或M层，或直接将内壳层电子激发到原子外，使该原子系统的能量升高——激发态。这种高能量态是不稳定的，原子外层电子将迅速跃迁到有空位的内壳层，以填补空位降低原子系统的总能量，并以特征X射线或俄歇电子的方式释放出多余的能量。由于入射电子的能量及分析的元素不同，会产生不同线系的特征X射线，如K线系、L线系和M线系。如果原子的K层电子被激发，L层电子向K层跃迁，所产生的特征X射线称K_α，M层电子向K层跃迁产生的X射线称K_β。电子探针和扫描电镜用WDS或EDS进行元素定性和定量分析时，就是利用电子束轰击试样所产生的特征X射线。每一个元素至少有一个特征X射线波长与之对应，不同元素分析时用不同线系，轻元素用K_α线系，中等原子序数元素用K_α或L_α线系，一些重元素常用$M\alpha$线系。入射到试样表面的电子束能量，必须超过所分析元素的相应壳层电子的临界激发能V_e，当入射电子束加速电压$V_0=(2\sim3)V_e$时，产生的特征X射线强度较高，根据所分析的元素不同，V_0通常用10～30 kV。

常用的特征X射线名称与壳层电子跃迁的关系如图10.5-14所示。

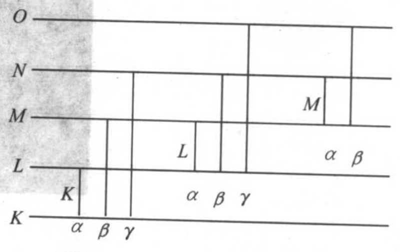


图10.5-14　特征X射线能级图



1.5 吸收电子

入射电子与试样相互作用后，能量耗尽的电子称吸收电子。吸收电子的信号强度与背散射电子的信号强度相反，即背散射电子的信号强度弱时，则吸收电子的强度就强，反之亦然，所以吸收电子像的衬度与背散射电子像的衬度相反。通常吸收电子像分辨率不如背散射电子像，一般很少用。

2 SEM仪器构造、成像原理及主要特点

2.1 仪器构造和成像原理

SEM仪器的主要组成部分有：电子光学系统、试样室、计算机控制系统、扫描显示系统、真空系统及EDS、EBSD（电子背散射衍射）等附件，扫描电镜和电子探针的仪器结构基本相同，各部分的特点及功能参考第五章电子探针的仪器构造。

SEM以图像观察为主，为了获得高分辨率图像，必须用小电子束直径（接近分辨率）。要得到小电子束直径，束流要小（$10^{-9}\sim10^{-12}$ A）。获得小束流、高亮度的主要方法是改进SEM的电子枪结构，根据不同分辨率及不同试样分析的需要，有钨灯丝（W）、LaB_6 及场发射电子枪。

扫描电镜的主要功能之一，是用二次电子像观察试样形貌，成像原理如图10.5-15所示。首先由电子枪发射电子，在加速电压的作用下，通过会聚透镜、物镜光阑和物镜后，形成直径约几约束的电子束入射到所分析的试样表面。当电子通过扫描线圈在试样表面扫描时，另一个扫描线圈同步扫描观察图像的CRT，用二次电子探测器收集试样每点的二次电子信号，去同步调制观察图像的CRT对应点的亮度，所以CRT观察的图像与试样扫描区域二次电子信号强度逐点对应。

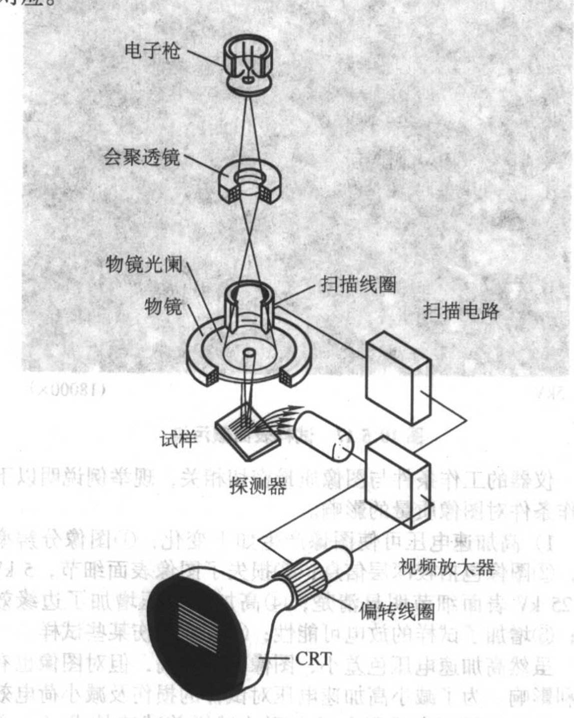


图10.5-15 扫描电镜成像示意图

2.2 SEM的主要特点

（1）放大倍率高

SEM放大倍率 M 是指扫描显示的线性尺度（L）与试样上扫描范围的相应长度（l）之比，$M=L/l$。放大倍率可从几十倍放大到几十万倍，连续可调。放大倍率要根据有效放大倍率和分析试样的需要进行选择。如果放大倍率为 M，人眼分辨率为0.3 mm，仪器分辨率为3 nm（一般W灯丝SEM），则有效放大率 M = 眼分辨率 ÷ 仪器分辨率 = 0.3×10^6 nm ÷ 3 nm = 100 000（倍）。如果选择高于100 000倍的放大倍率，不会增加图像细节，只是一种虚放大，除特殊情况外，一般无实际意义。最高放大倍率是由仪器分辨率制约，不能盲目看仪器的最高放大倍率指标。仪器说明书上标出的最高放大倍率都很高，但在拍摄分辨率照片时，一般只把分辨率放大到0.3 mm（人眼分辨率），高于有效放大倍率的图像质量明显下降。例如W灯丝的电子探针二次电子像分辨率通常为6 nm，厂家说明书标明的最高放大倍率为300 000倍，在仪器验收二次电子像分辨率时一般只放大到50 000倍。W灯丝SEM的分辨率一般为3 nm，说明书标出的最高放大倍率都大于300 000倍，但拍摄分辨率照片时只用100 000倍，没有那个厂家用最高放大倍率来拍摄分辨率照片，因为无法用最高放大倍率拍摄出可测量分辨率的清楚照片。不能把最高放大倍率作为衡量仪器性能的指标，仪器最高放大倍率只是一种仪器放大功能，既电子束在试样表面能够扫描的最小尺度，不必关心仪器的最高放大倍率指标。如果W灯丝SEM在30万倍的最高大倍率能拍摄出清楚的二次电子像，那么分辨率是1 nm，而不是3 nm。实际只有分辨率为1 nm的场发射扫描电镜，才能在30万倍下拍摄出测量分辨率的照片。

照片的放大倍率与选择的图像输出设备有关，图像输出设备可以是显示器、打印机或者照片处理器。SEM照片上标明的放大倍率，一般指12 cm的一次成像照片的倍率，照片缩小时，放大倍率也相应缩小，例如用120胶卷拍摄照片时，照片上的放大倍率相当于实际放大倍率的0.6倍，此时照片上标尺的长度也相应缩小，但代表的实际长度不变。用大显示器观察的图像，放大倍率增加，例如用18英寸CRT观察图像时，图像的放大倍率近似为照片标明放大倍率的2.7倍，所以SEM照片一般不用放大倍率表示，是用照片上的标尺表示长度，标尺表示的实际长度与照片后期放大和缩小倍率无关。

图像的放大倍率通常以数字的形式给出，该数字代表试样被放大的倍数，数字后面或者前面通常加上符号“×”（例如100×，10 000×或者×100，×10 000，×10 k）。

在扫描电镜照片上由电镜自身硬件或软件产生的标尺的数值可能和放大倍率校准后的数值不吻合，应该以放大倍率的校正值为准。照片上标定的放大倍率误差一般小于10%。如果用放大倍率标准样品对仪器放大倍率进行校准，放大倍率误差可以明显减小。测量放大倍率必须用一把可溯源的、经过校准、且已知准确度的尺对所拍摄的图像进行测量，该尺应能测量小于1 mm的长度。为了尽量减小图像边缘变形的影响，应避免测量图像的边缘，最好测量图像中间80%的区域。

放大倍率的校准必须用有证参考物质，应使所选的有证参考物质符合以下要求：

1）在真空中和多次电子束照射下稳定；

2）SEM图像的衬度较好；

3）导电性好；

4）用常用的方法能除去污染且不会造成机械损伤和变形；

5）有效的校准证书。

（2）图像分辨率高

分辨率是指在选定的操作条件下，可以被清楚地分开、识别的两个图像特征之间的最小距离。分辨率 d 可以用贝克公式表示：$d=0.61\lambda/n\sin\alpha$，$\alpha$ 为透镜孔径半张角，λ 为

照明试样的光波长，n 为透镜与试样间介质折射率。对光学显微镜 $\alpha = 70° \sim 75°\lambda$，$n = 1.4$。则 $n\sin\alpha < 1.4$。光学显微镜照明的可见光波长 λ 范围为 400 ~ 700 nm，所以光学显微镜分辨率 $d \cong 0.5\lambda$，显然 $d > 200$ nm。要提高分辨率可以通过减小照明波长来实现。SEM 是用电子束照射试样，电子束是一种德布罗意（De Broglie）波，具有波粒二相性，$\lambda = 12.26/V_0^{1/2}$（伏），式中 V_0 为加速电压。如果 $V_0 = 20$ kV 时，则 $\lambda = 0.008\ 5$ nm。目前用 W 灯丝的 SEM，分辨率已达到 3 nm，场发射源 SEM 分辨率最高已达到 0.4 nm。

仪器的分辨率是仪器验收指标，不是日常工作能实现的。拍摄分辨率照片是用碳镀金的特殊试样，拍照时规定一些特殊条件，如放大倍率、电子束电流、加速电压、工作距离等，有时要晚上没有任何振动和干扰情况下进行多次拍照，寻找其中最好的图像测量分辨率。

日常的工作条件和分析的试样都无法满足拍摄分辨率的要求，再加上使用过程中仪器的电子光学系统的污染，分辨率要大打折扣。例如分辨率为 3 nm 的 W 灯丝 SEM，在日常的分析工作条件下，用普通试样能达到 6 nm 已经属于高水平。要达到 6 nm 的分辨率，必须在高于 5 万倍的情况下拍摄出清晰的照片。如果 W 灯丝 SEM 能用 3 万倍拍摄清楚二次电子像照片，图像分辨率只有 10 nm。实际工作中，由于电子光学系统的污染及试样本身的问题，10 nm 的分辨率也不是轻而易举能达到的。对分辨率为 6 nm 的 W 灯丝电子探针而言，在普通工作条件下，能在 3 万倍拍摄清楚普通试样（如陶瓷、矿物）的二次电子像照片，也属于高水平，但此时的分辨率只能达到 10 nm。所以不能在日常工作中要求达到仪器验收时的分辨率。

（3）景深大

景深大的图像立体感强，对粗糙不平的断口试样观察需要大景深。SEM 的景深 Δf 可以用如下公式表示：

$$\Delta f = \pm\left(\frac{0.2}{M} - d\right)\frac{D}{d}$$

式中，D 为工作距离；α 为物镜光阑孔径；M 为放大倍率；D 为电子束直径。

可以看出，长工作距离、小物镜光阑、小电子束直径及低放大倍率能得到大景深图像。

一般情况下，SEM 景深比透射电镜（TEM）大 10 倍，比光学显微镜（OM）大 100 倍。如 10 000 倍时，TEM 的 $\Delta f = 1\ \mu m$，SEM 的 $\Delta f = 10\ \mu m$；100 倍时，OM 的 $\Delta f = 10\ \mu m$，SEM 的 $\Delta f = 1\ 000\ \mu m$。

图 10.5-16 为多孔 SiC 陶瓷的二次电子像，由于景深大可以观察到孔的内部结构。

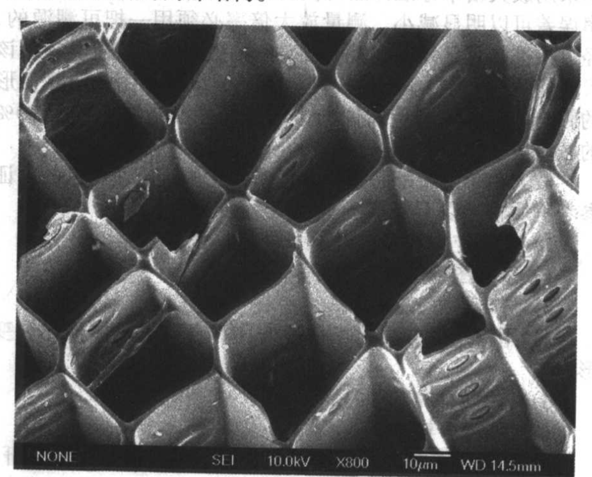


图 10.5-16　SiC 陶瓷的二次电子像

（4）保真度好

试样通常不需要作任何处理即可以直接进行形貌观察，所以不会由于制样原因而产生假象。这对断口的失效分析、腐蚀产物及贵重试样的分析特别重要。

（5）试样制备简单

试样可以是自然面、断口、块状、粉体、反光及透光光片，对不导电的试样只需蒸镀一层几 nm 的导电膜。环境扫描电镜和低真空扫描电镜还可以直接观察生物活体及含水试样。

另外，现在许多 SEM 具有图像处理和图像分析功能。有的 SEM 配备附件后，能进行加热、冷却、拉伸及弯曲等动态过程的观察。

2.3　SEM 工作条件与图像质量的关系

要得到质量好的 SEM 图像，不但要保证仪器稳定、消除像散、电子光学系统合轴良好，还要选择合适的工作条件，例如，加速电压、束流、聚光镜励磁电流、物镜光阑孔径、工作距离、及试样倾斜角度等。试样表面的二次电子产额和形貌特征也是决定图像质量的重要因素。

仪器室的真空度也会影响图像质量，电子束长时间照射试样某一区域时，照射区域会发黑（图 10.5-17），称表面碳污染，即在电子束轰击下碳和含碳物质在试样表面上的进行性累积。这是仪器室内残余气体分解产生。残余气体包括：①仪器室本身残余气体、油蒸气（有油真空系统）；②试样交换时带入的气体；③试样表面污染、放气；④导电胶或者导电胶带内的有机溶剂挥发；⑤电子束照射嵌镶试样的环氧树脂产生分解物等。

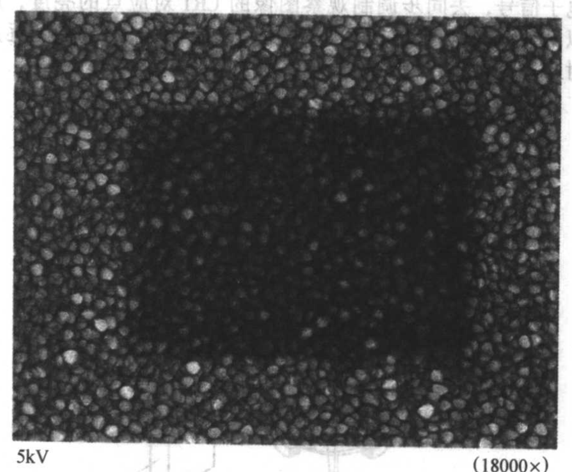


图 10.5-17　试样表面碳污染

仪器的工作条件与图像质量密切相关，现举例说明以下工作条件对图像质量的影响。

1）高加速电压可使图像产生如下变化：①图像分辨率高；②图像包括较深层信息；③损失了图像表面细节，5 kV 比 25 kV 表面细节明显清楚；④高加速电压增加了边缘效应；⑤增加了试样的放电可能性；⑥可能损伤某些试样。

虽然高加速电压色差小，图像分辨率高，但对图像也有不利影响。为了减小高加速电压对试样的损伤及减小荷电效应，有的仪器厂家采用电子束到达试样前减速技术（gentle beam），电子束到达试样前的加速电压（着陆电压）可减小到 100 V ~ 3 kV。这不仅保证了高加速电压的高分辨率特点，而且减小了电子束对试样的不利影响，提高了低加速电压的分辨率，场发射 SEM 在 1 kV 时分辨率可达到 1.5 nm，低加速电压也有利于观察试样浅表面形貌。

2）聚光镜强励磁电流产生的图像变化：①电子束直径



小，图像分辨率高；②信噪比低，不利于图像清晰和平滑。

3）物镜光阑孔径小的特点：①束流变小，分辨率高；②景深大，信噪比变小。在低倍率下观察粗糙表面时，可选用小物镜光阑，对衬度低的试样用大物镜光阑可以增强信噪比。

4）短工作距离能获得高分辨率，但景深变小，拍摄高分辨率图像时要用短工作距离。

5）试样倾斜角大，图像信号强并有立体感，可以减少导电性差的试样表面放电现象。

总之，要得到高质量的图像，需综合各种因素选择合适的工作条件。

3　场发射 SEM 及低真空 SEM

扫描电镜的分辨率是评价仪器性能的主要指标，近年来通过电子光学系统的改进使分辨率得到了提高，超高分辨率的场发射扫描分辨率已达到 0.4 nm，一般场发射扫描电镜的分辨率已达到 1 nm，一般试样的放大倍率能比较容易地达到 100 000 倍以上。低真空扫描电镜和环境扫描电镜也逐渐扩大了应用。由于半导体工业的发展及纳米材料研究的兴起，场发射扫描电镜的用户迅速增加。

3.1　场发射扫描电镜

众所周知，当金属、氧化物、硼化物等加热到高温时，能发射热电子。另外，当金属、氧化物、硼化物有细的尖端时，尖端表面在强的电场作用下也能发射电子。用强电场使上述材料发射电子的原理，可以制造高亮度的透射电镜或扫描电镜的电子枪，称场发射电子枪。1972 年商品 SEM 开始采用场发射电子枪，称这种扫描电镜为场发射扫描电镜（Field Emission Scanning Electron Microscope，FESEM）。场发射扫描电镜是利用一个 W 单晶作电子枪发射体，称电子枪阴极，其曲率半径为 100 nm 左右，在靠近 W 单晶的尖端用强电场（如 10^7 V/cm）使阴极尖端发射电子。电子的发射量依赖于阴极表面的功函数，当电子枪的气体分子在阴极表面吸附时，由于功函数的变化，电子发射量逐渐减小。在强电场作用下，大量电离的气体离子轰击阴极表面使其变得粗糙，最终导致阴极的损坏。为了清洁和光滑粗糙的阴极表面，可以周期性、短时间加热阴极表面来实现，该过程称"flash"。场发射电子枪可以获得高分辨率图像，但需要超高真空度。

图 10.5-18 为场发射电子枪的结构。

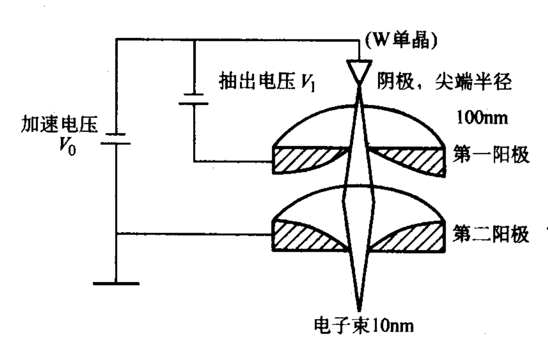


图 10.5-18　场发射电子枪的结构

图中电子枪的 W 单晶阴极为负电位，第一阳极也称取出电极，比阴极正几千伏，以吸引电子，第二阳极为零电位，以加速电子并形成约 10 nm 的电子束径。

场发射 SEM 分冷场发射和热场（肖特基）发射。冷场发射的阴极温度在室温，热场发射阴极要加热到约 1 500℃。热场 W 阴极单晶尖端为 <111> 取向，表面有一层氧化锆，以降低电子发射的功函数。冷场发射的 W 单晶是 <310> 取向，<310> 取向的逸出功最小（4.2 eV）。

场发射扫描电镜有高的分辨率主要有如下两个因素：

1）电子源（灯丝）亮度高；

2）电磁透镜的像差（C_S，C_C）小。

SEM 的分辨率，与入射到试样上的电子束直径密切相关，电子束直径越小，分辨率越高。最小的电子束直径 D 由如下方程表示：

$$D^2 = C_S^2\alpha^6 + C_C^2\alpha^2(\Delta V/V_0)^2 + 0.4I/B^2$$

式中，C_S 为球差；C_C 为色差；$\Delta V/V_0$ 为电子的能量扩展；I 为电子束流；B 为电子光源亮度；α 为聚焦电子束张角。灯丝亮度 B 高，分辨率高；透镜像差小，分辨率也高，像差 C_S 和 C_C 可由电磁透镜的设计减小。用强励磁锥形电磁透镜，特别是物镜，可以明显减小像差，提高分辨率。

一般 SEM 用的电子源为 W 丝，W 灯丝发射电子效率较低，要达到实用的电流密度，要用较大的 W 丝发射面积，一般 W 灯丝电子源直径（交叉点）为 1 000 ~ 2 000 nm，这样大的 W 灯丝电子束直径，无法进一步提高分辨率。要保证有足够的束流强度，又保证有较小电子束直径，只能采用高亮度电子枪来解决。目前可以用 LaB_6 灯丝和场发射电子源提高电子枪亮度。LaB_6 灯丝亮度比 W 丝提高 10 倍，而场发射电子枪可提高三个数量级（500 ~ 1 000 倍），表 10.5-1 对各种 SEM 的电子枪发射源性能进行了比较。由于冷场发射的电子源亮度、灯丝寿命、电子束直径、发射电流密度、能量扩展及维护费用均优于热场发射，分辨率也略高于热场发射 SEM。热场发射 SEM 的优点是发射电流大，工作电流稳定，可以连续工作，一般半导体工厂在线检测都用热场发射 SEM，热场发射 SEM 比冷场发射 SEM 更适合于配备电子背散射衍射（EBSD）附件。冷场发射 SEM 电流稳定度较差（约 8 h 要 frash 一次）、束流较小，并且束流随时间逐渐减小，如果没有电流补偿，对 EDS 元素定量分析准确度和长时间采集 X 射线面分布信息时有一定的影响。近来冷场发射 SEM 性能已经得到改善，一般都有束流稳定器，束流稳定度可达 3%/h，束流增加到 2 nA，已经可以满足 EDS 定性、定量分析的要求。

表 10.5-1　各种电子源的比较

电子源类型	钨灯丝	LaB_6	热场发射	冷场发射
电子源直径	1 ~ 2 knm	1 ~ 2 knm	10 ~ 25 nm	3 ~ 5 nm
温度	2 300℃	1 500℃	1 500℃	室温
灯丝亮度	1	10	500	1 000
电流密度	1.3 A/cm²	25 A/cm²	500 A/cm²	50 000 A/cm²
能量扩展	$\Delta e \approx 2.0$ eV	$\Delta e \approx 1.5$ eV	$\Delta e < 1.0$ eV	$\Delta e \approx 0.2$ eV
灯丝寿命	40 ~ 50 h	约 500 h	1 ~ 2 kh	> 2 000 h
真空度	10^{-5} Torr	10^{-7} Torr	10^{-9} Torr	10^{-10} Torr
灯丝价格	约 25 $	约 1 000 $	约 10 000 $	约 1 000 $

场发射 SEM 的主要特点是分辨率高，并可在低加速电压下观察不导电试样，例如陶瓷、生物及有机物等试样。不同工作距离（WD）、不同加速电压时，分辨率也不同。

图 10.5-19 为二次电子像分辨率为 1 nm 的某型号场发射扫描电镜，对碳蒸镀金试样在加速电压 15 kV，工作距离（WD）3 mm、30 万倍时拍摄的二次电子像照片。

如果在 1 kV 低加速电压下，工作距离（WD）1.5 mm 时，二次电子像分辨率为 2.2 nm。加速电压 15 kV，工作距离（WD）8 mm 时，背散射电子像分辨率为 3 nm，而目前最好的 W 丝 SEM 二次电子像分辨率约为 3 nm（30 kV）。由于



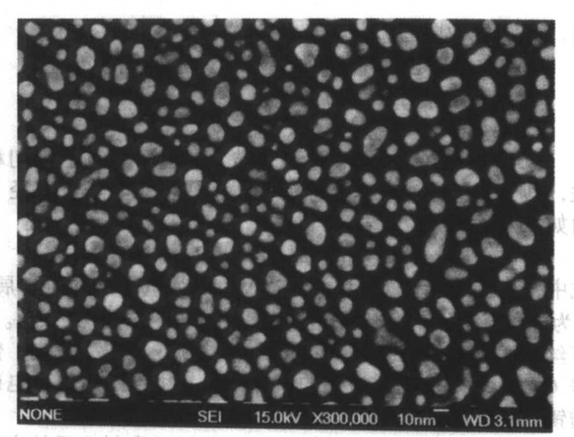


图 10.5-19 二次电子像分辨率 1 nm 照片 (300 000×)

纳米材料研究的兴起，以及对材料显微结构研究的深入，场发射 SEM 的应用范围越来越广，已经在纳米材料（陶瓷、金属及有机物）研究，例如纳米粉体、介孔材料、纳米涂层、碳纳米管、纳米薄膜材料、半导体芯片线宽测量等领域已得到了广泛应用。即使一般材料研究，要得到更多显微结构信息的高分辨率照片，也需要场发射 SEM。

冷场发射 SEM 的电子枪真空度要求高（10^{-8} Pa）。某公司场发射 SEM 有三台离子泵，两台油扩散泵和一台机械泵抽真空。离子泵需连续运转，不能停电，为了防止停电破坏真空度，一般配有不间断电源（UPS）。场发射 SEM 易受环境振动和杂散磁场干扰的影响。

3.2 低真空 SEM

低真空扫描电镜（Low Vacuum SEM，LV SEM）真空度通常为 1～270 Pa。它可以直接观察含水和非导电试样。例如含水矿物，生物材料及生物活体等。因为低真空试样室的残余气体分子，在与入射电子碰撞时，部分电子会被散射掉。例如，当试样室真空度在 40～66 Pa 时，约有 10%～20% 的电子被散射掉。电子与气体分子碰撞时，会产生正离子和负电子，正离子被试样表面吸引并中和试样表面积累的负电荷，电子飞向探测器。试样室真空度大于 2 660 Pa 的扫描电镜，称环境扫描电镜（Environmental SEM，ESEM），通常通气体或者喷水来保持低真空度，环境 SEM 更适合于观察不稳定试样和含水试样。有时称低真空扫描电镜和环境扫描电镜为可变气压或者可变气氛扫描电镜。

由于入射电子受到气体分子的散射及气氛对试样室的污染，对低真空扫描电镜和环境扫描电镜的图像质量、电子束直径及 EDS 定量分析结果都有不利影响，有人使用环境扫描电镜时间不久，就发现高真空图像质量明显下降。

4 电子背散射衍射及应用

电子背散射衍射（Electron Backscatter Diffraction：EBSD）分析技术是 20 世纪 90 年代开始商品化，它可以对块状样品上亚微米级显微组织逐点作结晶学分析，当电子束逐点扫描时还可以自动获得晶体取向图（Crystal Orientation Map，COM）。因此，使扫描电镜上的显微组织、微区成分与结晶学数据分析联系起来，可获得有关晶体取向的空间分布大量信息，包括晶体界面连接处的晶界特性，如：相邻晶粒间的取向差为小角度晶界（$\theta \leqslant 15°$）、大角度晶界（$\theta > 15°$）或重合位置点阵（Coincidence Site Lattice，CSL）。EBSD 技术实现了从宏观（毫米尺度）甚至到纳米尺度进行结构的定性和定量分析，开辟了显微织构这一全新的研究领域。透射电子显微镜虽然是单个晶粒、界面结构测定的最佳方法，但当要对晶界特性作统计分析时会遇到很大困难；扫描电镜的通道花样虽可给出完整晶体结构信息，但其对仪器有特殊要求，且激发区域大，限制其广泛的应用。电子背散射衍射装置，使得在一般扫描电镜或电子探针上安装这一附件后，使之成为集显微组织、微区成分及显微织构于一体的综合显微分析仪器。近几年电子背散射衍射装置、系统分析软件及分析方法在不断发展与完善中，EBSD 与 EDS 的结合可给相鉴定带来很大方便；将电子背散射衍射附件安装在双束聚焦离子束（FIB）上，能对材料作逐层分析，进而表征晶体结构空间分布。

4.1 电子背散射衍射原理

入射电子束进入样品，由于弹性与非弹性散射，使之在入射点附近发散，成为一点源。在表层几十纳米范围内，背散射电子是初级弹性散射电子经过非弹性散射，损失了一部分能量的电子，非弹性散射引起能量损失一般只有几十电子伏特，这与几万伏电子能量相比是一个小量。由于低能背散射电子产生光信号很弱，因此，对背散射衍射谱有贡献的电子主要来自能量接近入射电子能量的背散射电子。这些背散射的电子，随后入射到一定的晶面，当满足布拉格衍射条件时，便产生布拉格衍射，出现一些线状花样，其原理和菊池衍射类似。1928 年菊池（S.Kikuchi）首先对金属薄膜的电子衍衬和析出相的电子衍射中出现的线状花样，从衍射几何上作解释，所以被命名为菊池线。菊池线是晶体结构的一种重要衍射信息，在结构分析中有着广泛的应用。入射电子与样品作用产生的菊池衍射，由于收集装置与样品相对位置不同分为透射电子衍射、电子通道花样及电子背散射衍射。几种衍射技术比较见表 10.5-2。

背散射电子几率随入射电子与样品表面夹角减小而增大，将试样高角度倾斜，可以使电子背散射衍射强度增大，图 10.5-20 是电子束在一组晶面上衍射并形成一对菊池线的示意图，发散的电子束在这些平面的三维空间上发生布拉格衍射，产生两个辐射圆锥，当荧光屏置于圆锥交截处，截取一对平行线，每一线对即菊池线，代表晶体中一组平面，线对间距反比于晶面间距，所有不同晶面产生菊池衍射构成一张电子背散射衍射谱（Electron Backscatter Diffraction Pattern，EBSP），菊池线交叉处代表一个结晶学方向。由于 EBSD 的探测器接收角宽度很大，它包含的菊池线对数远远多于透射电子衍射图所包含的菊池线对数，因此可用三菊池极法测定晶体取向。多套的三菊池线对互相校正后，可更准确地确定所分析区域的晶体学取向。

表 10.5-2 几种衍射技术比较

衍射种类	仪器	分辨率	角分辨率/(°)	衍射花样的角宽/(°)	备注
电子背散射衍射(EBSD)	SEM 或 EPMA + 附件	纵深约 5 nm，径向 3 倍束斑直径亚微米级	1～2	60	快速简便，精度高，廉价，织构，取向统计分布等信息
透射菊池衍射	TEM	0.1 nm	0.1	10	慢，制样复杂，只有少量晶粒晶面被采集，价格高
电子通道花样(ECP)	具有特殊功能的 SEM 或 EPMA	10 nm 或几个毫米	0.5	10	大的激发区域限制其空间分辨率

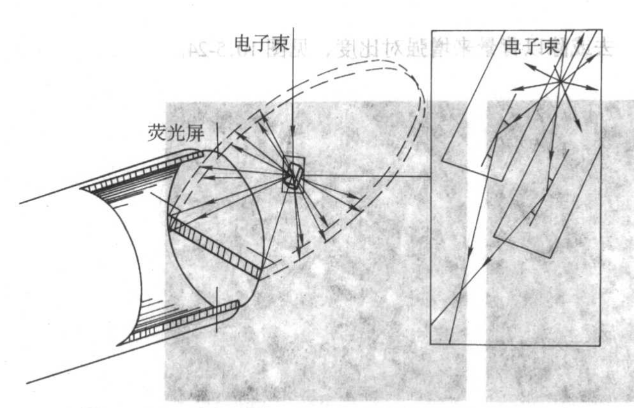


图 10.5-20　电子束在一组晶面上背散射衍射示意图

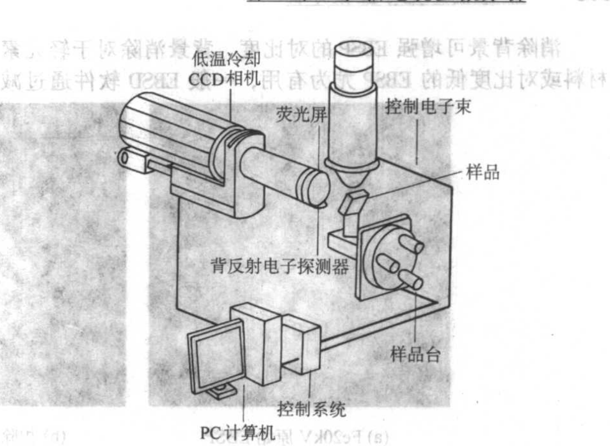


图 10.5-22　典型的 EBSD 系统构成示意图

计算机自动标定菊池电子衍射图，提高了测量速度使 EBSP 实用化。目前商品软件中普遍采用了霍夫（Hough）变换，将 XY 空间中的一条直线转换成霍夫空间的正弦曲线，两个空间的坐标变换关系为：$X\cos\theta + Y\sin\theta = \rho$，$\rho$ 是 XY 空间中一直线离原点的距离，θ 是表示该直线与 X 轴夹角。这样在霍夫空间的一个点相应于 XY 空间的一条特定的直线，见图 10.5-21。经霍夫空间变换使得在 XY 空间难以解决的线对测量问题转化为比较容易的霍夫空间的峰位测量。采用这一空间变换的另一优点是，只要对 EBSP 图做一点预处理，就能极大地改善漫散的菊池线测量的精度。程序将最终识别出 EBSP 图像中的菊池带的中心线或菊池带的坐标，得到整个图像中心到菊池带的垂直距离及垂直于带的直线与过图像中心水平线（X 轴正方向）的夹角，计算出菊池带的宽度和带间夹角。确定的菊池带越少，解析的可能结果越多，对于立方或其他有较高对称性的材料，较少的菊池带能快速解析可能的结果；低对称性或难以分析的材料要多选择一些菊池带高精确解析。

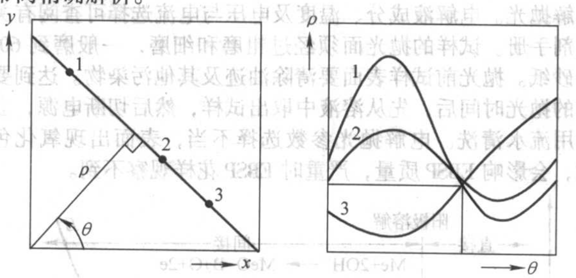


图 10.5-21　霍夫变换示意图

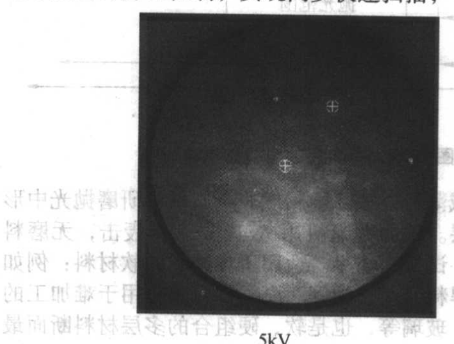
4.2　EBSD 系统构成

典型的 EBSD 系统构成见图 10.5-22，相对于入射电子束样品被高角度倾斜（71.5°），荧光屏与一个低温摄像装置相连接，CCD 摄像控制系统获取的信号经放大送计算机处理，电子束由计算机控制，实现同步快速扫描，每秒从样品采集 55 帧 EBSP，1 小时约分析 20 万个点上获取的衍射信息图像，通过计算机软件处理，给出晶体取向、取向差（晶体间夹角）、显微织构、晶粒大小、晶界特性和相结构等信息。

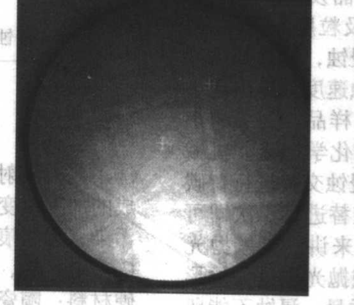
4.3　EBSD 的分辨率

EBSD 的分辨率是 EBSD 能正确标定样品上两点之间最小距离所产生的菊池衍射花样，通常以一定的步长穿越晶界作线扫描，通过改变线扫描的步长，如果只有晶界上一个点的花样没有正确标定，而其余各点的花样都正确标定，这时所采用的最小步长就定义为 EBSD 的分辨率。EBSD 的分辨率主要取决于电子显微镜的电子束束斑的尺寸，束斑的尺寸越大则分辨率越差，降低电子束的束流、减小光阑和降低加速电压等都可以提高 EBSP 的分辨率。但要注意在 EBSD 分析过程中，由于样品被倾斜了 70°，电子束在样品上投影是一个椭圆型，平行于样品转轴的方向是短轴方向，而垂直于样品转轴的方向是长轴方向，长轴大约是短轴的三倍。因此，垂直于样品转轴方向 EBSD 的分辨率是平行于样品转轴的方向的三倍。场发射扫描电镜的 EBSD 的分辨率约为 20～50 nm。

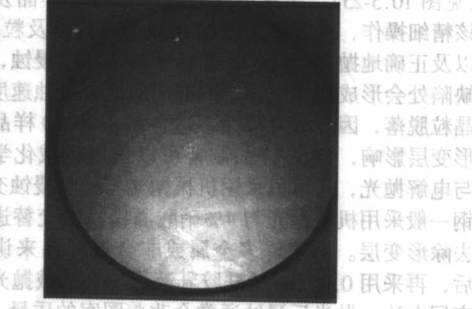
EBSD 的角度分辨率是指标定结果的准确性。目前主要有以下二种定义方法：①用标定的取向与该点理论取向的取向差表示角度分辨率；②将取向转换为轴角对，用标定的取向角度与该点理论取向角度的差表示角度分辨率。EBSD 的角度分辨率主要取决于 EBSP 花样的清晰性，花样越清晰，角度分辨率也越高。提高加速电压、增加电子束束流、延长每点测量时间及改善样品表面状态都可使菊池衍射花样清晰，有利于提高角度分辨率，目前一般 EBSD 角度分辨率在 1°～2°之间。图 10.5-23 是不同加速电压下 EBSP，通过优化试验条件及数据的后处理，可使角度分辨率提高到 0.5°。对于晶体的绝对取向测量误差，主要取决于宏观样品位向的安装与调节。



5kV



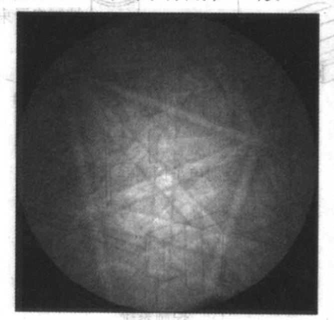
20kV

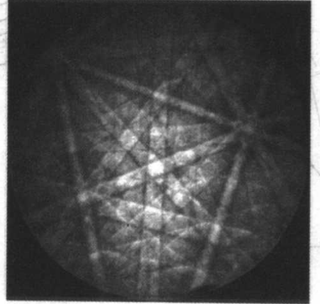


30kV

图 10.5-23　EBSP 带宽随加速电压的变化而变化

消除背景可增强 EBSP 的对比度，背景消除对于轻元素材料或对比度低的 EBSP 尤为有用，一般 EBSD 软件通过减去或除以背景来增强对比度，见图 10.5-24。


(a) Fe20kV 原始 EBSP


(b) 扣除 70% 背景 EBSP

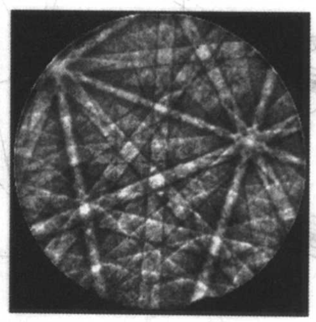

(c) 除以背景 EBSP

图 10.5-24

4.4　EBSD 分析方法

目前商品化的 EBSD 附件都可以与各种型号的扫描电镜联机，系统软件具备很多自动功能，在操作条件和样品情况发生很大变化范围内，可以通过改变 Hough 变换来优化菊池带检测，软件根据晶体结构和反射晶面群列出合适的选择条件，自动选择相机拍照时间等提高分析速度与精度的功能。因此 EBSD 分析操作只需很少的输入操作，即可得到计算机自动控制获得 EBSD 的一系列信息，其表示方法主要有以下二种，一种是从传统的宏观织构测量中衍生出来，如：极图、反极图、欧拉空间、ODF 图及 RF 空间（Rodrigues-Frank）；另外一种是由显微织构得出的晶体取向及相互之间的关系，如：晶粒取向与公共轴、晶界特性、重位点阵晶界（CSL）及重构的晶粒尺寸等。

需要特别注意的是：在进行 EBSD 分析前，先用已知取向的标准样品对仪器进行标定，确定探测荧光屏到电子束会聚点的工作距离，以后分析试样时始终保持电子束会聚点至探测荧光屏的工作距离不变。

有关电子背散射衍射分析方法，我国国家标准 GB/T 19501—2004“电子背散射衍射分析方法通则”已于 2004 年发布并实施。目前由我国主导起草的国际标准草案“电子背散射衍射分析方法通则”已经在 ISO 立项，编号为 ISO 24173，在 ISO/TC202 微束分析秘书处下成立独立工作组 WG6，该标准目前已进入委员会（CD）阶段。

4.5　样品的制备

金属及矿物的 EBSD 分析样品制备，一般先按照金相及矿物光片的制备方法，切割，研磨及抛光。试样切割时要防止切割损伤，特别是试样快要切断时，最后区域最容易引起高温损伤。切割后用砂纸研磨，在研磨过程要注意选择合适的砂纸，每一道次要将前一道次残留的加工形变层完全去除（见图 10.5-25），注意更换砂纸时要清洗样品及手。抛光应该精细操作，选用合适的抛光微粉（种类及粒度）、浸蚀剂以及正确地抛光方法。由于标准的冶金学浸蚀，晶界及晶体缺陷处会形成腐蚀坑，不同取向的晶粒浸蚀速度差异出现小晶粒脱落，因此深度浸蚀不适合制备 EBSD 样品。为了减小形变层影响，EBSD 样品制备可以采用机械化学抛光、机械与电解抛光，还可以采用机械抛光与化学浸蚀交替进行。碳钢一般采用机械抛光与 4%硝酸酒精浸蚀交替进行二次即可去除形变层。对于许多金属或非金属样品来讲，机械抛光后，再采用 0.05 μm 的硅胶乳液化学－机械抛光也是去除形变层办法。抛光后浸蚀通常会改善图案的质量，浸蚀不能留下反应产物、氧化物层或薄膜等污染物，表面污染会影响 EBSP 质量，严重时 EBSP 花样出不来。

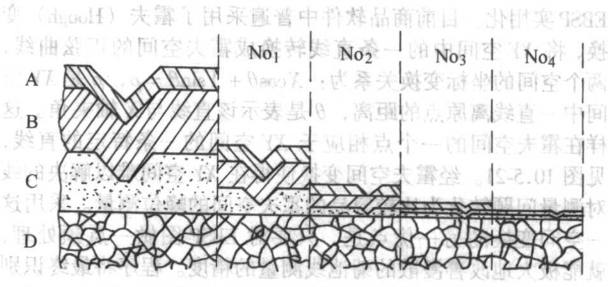


图 10.5-25　砂纸研磨表面形变层消除过程示意图
A—严重形变层；B—形变大的层；
C—形变微小层；D—原始组织层

电解抛光是去除金属材料研磨抛光形变层的很好方法，通过测量电解抛光电压、电流特征曲线，可以确定抛光的参数，典型的电解抛光曲线见图 10.5-26，选择 *CD* 段有利于电解抛光。电解液成分、温度及电压与电流选择可查阅有关试剂手册。试样的抛光面须经过粗磨和细磨，一般磨到 600 号砂纸。抛光前试样表面要清除油迹及其他污染物。达到要求的抛光时间后，先从溶液中取出试样，然后切断电源，立即用流水清洗。电解抛光参数选择不当，表面出现氧化色时，会影响 EBSP 质量，严重时 EBSP 花样观察不到。

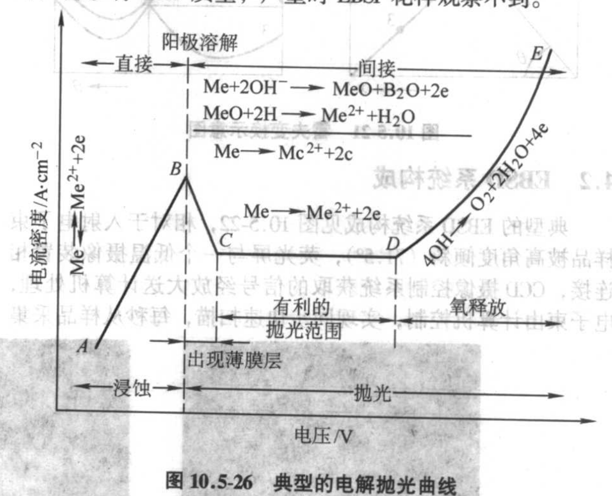


图 10.5-26　典型的电解抛光曲线

离子溅射减薄可以去除金属或非金属材料研磨抛光中形成的加工形变层。截面抛光机用 Ar 离子束作轰击，无磨料污染，无划痕，试样损伤小。适用于难抛光的软材料：例如 Cu、Al、Au、焊料及聚合物等。离子溅射减薄用于难加工的硬材料：陶瓷、玻璃等，也是软、硬组合的多层材料断面最好的制备方法。

聚集离子束（FIB）技术是将微分析与微加工相结合的



新技术，在亚微米级器件的设计、工艺控制和失效分析等领域发挥着重要的作用。近几年 FIB 在透射电镜及电子背散射衍射分析样品制备上也得到应用，为了获得高质量的截面样品，并减小离子束轰击引起的损伤，要先在样品保留区域上利用 FIB 沉积一层 Pt，用以保护该区域。随着刻蚀的进行，逐步调整 FIB 束流，开始阶段用较大的束流（如 1 000 pA），逐步减小至中等束流，最后需利用最小的束流（小于 10 nA）进行精细的刻蚀。聚焦离子束能对材料作逐层剥离，应用 EBSD 表征晶体结构空间分布。样品旋转 180°，聚焦离子束去除表面一层材料，再旋转到 EBSD 分析位置，面分析获得这一表面晶体取向，然后再去除一层，如此反复即获得晶体空间取向分布图，见图 10.5-27。

采用离子溅射减薄或聚集离子束（FIB）技术制备样品，要防止离子束轰击引起的损伤，离子束轰击形成的非晶化表面层，是没有 EBSP 花样的。

对于非导电试样，可以喷镀非常薄的（约几个 nm 厚度）碳导电膜方法来防止电荷积累；也可将试样加工成尺寸小于 2 mm×2 mm 的小块，不分析的区域用碳导电胶涂没并接地，降低入射电子加速电压，以减少电荷积累；低真空扫描电镜（或环境扫描电镜）对于解决没有涂层的绝缘材料的表面电荷聚集现象很有帮助，真空度降到 1.0 Torr 时仍然可以进行 EBSD 分析，气压越大，EBSP 花样图案越模糊，见图 10.5-28。

矿物样品的制备，初期按照矿物光片的制备方法，最后再采用 0.05 μm 的硅胶乳液，在流体抛光机上长时间抛光去除形变层。脆性材料还可直接利用其平整断面，无需研磨抛光，即可以进行 EBSD 分析。

4.6　应用

EBSP 所包含的结晶学参数特征信息可用于作未知相的鉴定。对于已知相，花样的取向与晶体的取向直接对应。因此，获得每一个晶体取向后，可得到晶体间的取向关系，用于研究相界、界面开裂或界面反应等。此外，晶格内存在塑性应变会造成衍射花样中菊池线模糊，从衍射花样质量可定性评估应变量。

EBSD 在材料科学、地质学、冶金学、考古学等领域有广泛的应用，以下仅扼要介绍 EBSD 在材料的晶体取向、晶界特性、相鉴定和真实晶粒尺寸测量方面的应用。

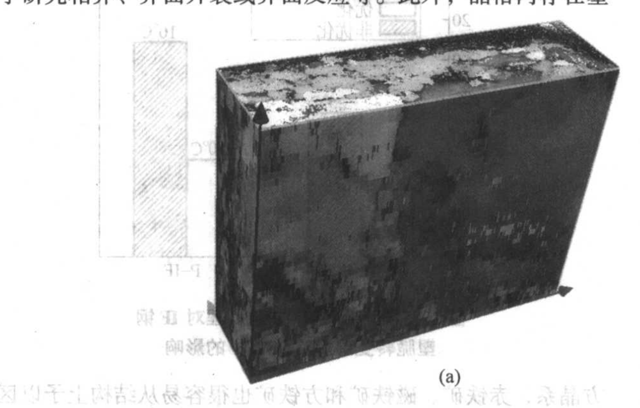
4.6.1　取向分析

应用 EBSD 可以测量晶粒的晶面“理想”取向，这里的“理想”取向，是指与试样的主平面以及该平面上所制定的参考方向平行的平面的最近密勒指数。因此，不平表面试样晶面取向 EBSD 分析成为难题。对于 Al_3Ti 基金属间化合物由于其密度低、比强度高、抗氧化性好，是潜在的高温结构材料，但其室温脆性成为应用主要障碍。应用经验电子论计算合金不同晶面解理能得出：{110}、{100}、{111} 及 {112} 界面解理能分别为 3.10 J/m²、4.14 J/m²、4.83 J/m² 及 7.29 J/m²，然而实验验证成为难题。不平表面的晶体取向分析是电子背散射衍射（EBSD）尚未解决的难题，对于多晶体材料脆性解理断口，可借助于光学显微镜辅助手段确定基准平面。在一块比较平坦的断面上寻找 3 个特征点，或用显微硬度作记号，依据 3 点决定一个平面，在显微镜下调节载物台底座，使得高倍下不改变 *Z* 轴高度能同时清晰观察 3 点显微硬度记号。解决了 Al_3Ti 基合金解理断面安放，应用 EBSD 分析方法对解理刻面测量，逐点分析统计结果：{110}、{100} 及 {111} 界面所占比率分别为 62.5%、25% 及 12.5%，这一结果与理论计算相吻合。

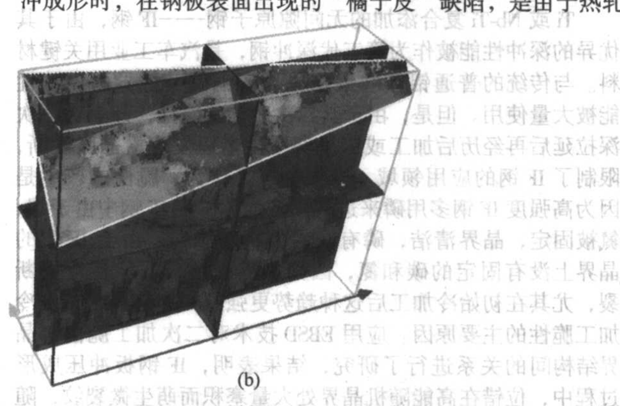
4.6.2　显微组构

材料的力学、电学、磁学等物理性能各向异性，与其内部显微组织中晶体择优取向有关，EBSD 不仅能测量各种取向晶粒在样品中所占比例，还能知道这些取向在显微组织中的分布情况。应用 EBSD 研究结果表明，取向的分布是集中地还是均匀分布，对材料的性能有显著的影响。

超深冲 IF 钢成形性与其高比例的 {111} 晶面平行于钢板表面密切相关。对 Ti IF 钢显微织构研究表明，汽车板深冲成形时，在钢板表面出现的“橘子皮”缺陷，是由于热轧

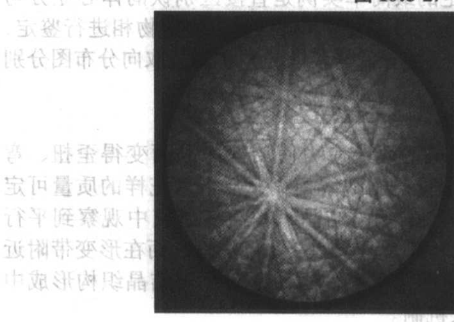


(a)

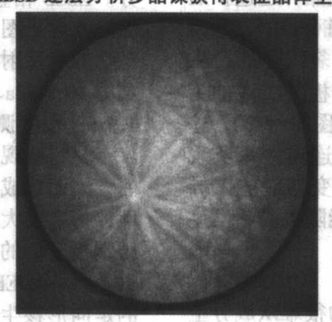


(b)

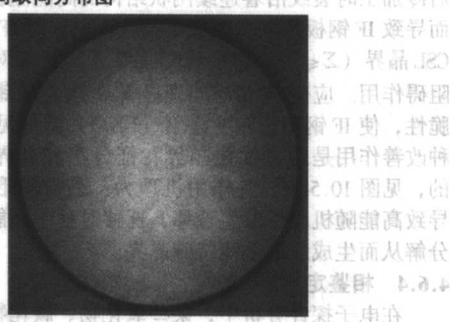
图 10.5-27　EBSD 逐层分析多晶镍获得表征晶体空间取向分布图



(a) 0.05Torr



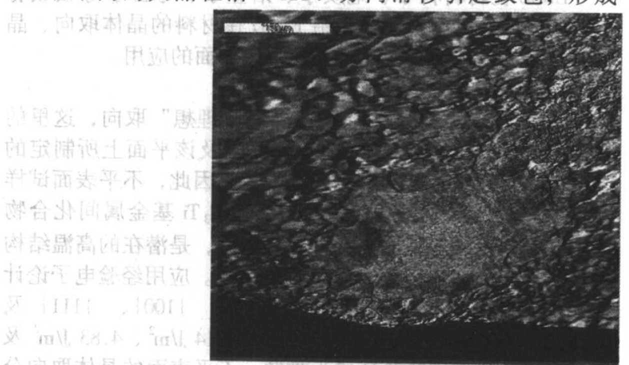
(b) 0.5Torr



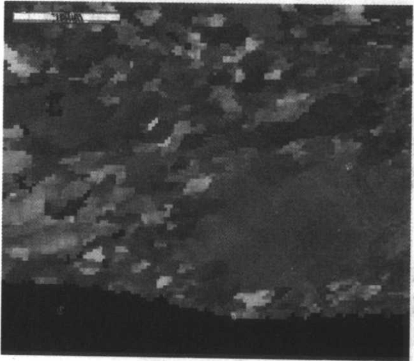
(c) 1.0Torr

图 10.5-28　扫描电镜气压变化时图案质量也将变化

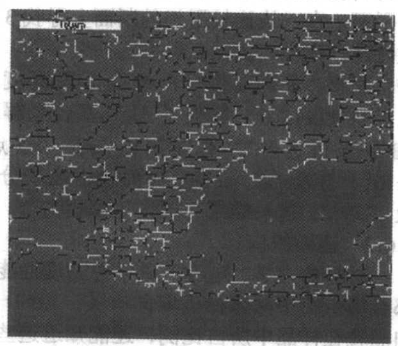
板在两相区受到临界加工变形，引起钢板次表面局部晶粒粗大。热轧 {100} 取向的粗晶遗传到冷轧板上，深冲时 {100} 取向的大晶粒沿 < 111 > 方向滑移引起鼓包，形成“橘子皮”缺陷，见图 10.5-29。IF 钢再结晶织构演变、电镀锌“丝状斑迹”缺陷成因、结构水引起的榴辉岩变形组构和变形机制等研究都是应用 EBSD 的显微织构表征。



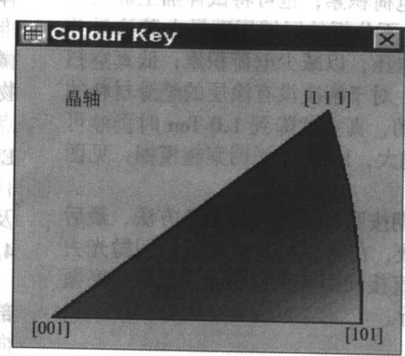
(a) 桔子皮横截面背反射电子形貌




(b) 晶粒沿钢板表面的法向晶体取向分布图，不同颜色所代表的取向见图(d)



(c) 晶界分布图，黄色表示晶界夹角为 16°～40°，蓝色为大于40°



(d) 晶体取向颜色注释图

图 10.5-29 橘子皮横截面形貌及 EBSD 分析晶体取向分布

4.6.3 晶界特性研究

Ti 或 Nb-Ti 复合添加的无间隙原子钢——IF 钢，由于其优异的深冲性能被作为第三代深冲钢，是汽车工业用关键材料。与传统的普通铝镇静钢相比，IF 钢因其优异的深冲性能被大量使用。但是，由于其二次冷加工脆性，即钢材一次深拉延后再经历后加工或服役期受冲击而发生沿晶脆性断，限制了 IF 钢的应用领域。过去的研究认为，脆性的产生是因为高强度 IF 钢多用磷来进行固溶强化，在 IF 钢中由于碳、氮被固定，晶界清洁，磷有晶界偏析的倾向。由于 IF 钢的晶界上没有固定的碳和氮，因而晶界强度低，极易发生断裂，尤其在初始冷加工后这种趋势更强烈，这是引起二次冷加工脆性的主要原因。应用 EBSD 技术对二次加工脆性与晶界结构间的关系进行了研究，结果表明，IF 钢板冲压成形过程中，位错在高能随机晶界处大量塞积而萌生微裂纹，随后冷加工时裂纹沿着连续网状结构的高能随机晶界迅速扩展而导致 IF 钢板产生二次加工脆性现象；而 IF 钢板中低 Σ 值 CSL 晶界（$\Sigma \leqslant 29$）和小角度晶界（Σ_1）能对裂纹扩展产生阻碍作用。应变-再结晶处理显著改善了 IF 钢板的二次加工脆性，使 IF 钢塑脆转变温度（DBTT）降低见图 10.5-30，这种改善作用是通过优化晶界特征分布和晶界连通性来实现的，见图 10.5-31。其作用机理为：晶粒间形变储能的差异导致高能随机晶界发生迁移，迁移过程中高能随机晶界发生分解从而生成新的低能特殊晶界。

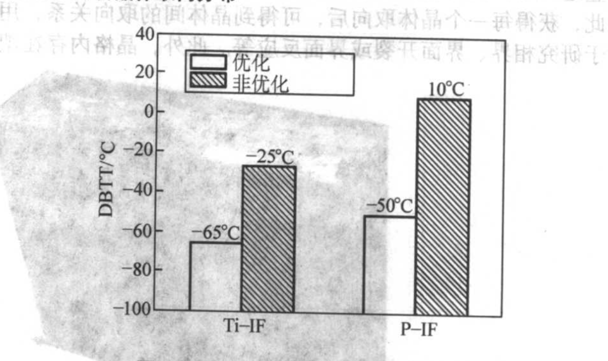


图 10.5-30 应变-再结晶处理对 IF 钢塑脆转变温度（DBTT）的影响

4.6.4 相鉴定

在电子探针分析中，某些氧化物、碳化物很难从成分上加以区分，但 EBSD 有时却很容易从相的结晶学关系上毫无疑问地分开。如 M_7C_3 和 M_3C，它们分别属于六方晶系和四方晶系，赤铁矿、磁铁矿和方铁矿也很容易从结构上予以区分。EBSD 相鉴定的最简单实例是直接区别铁的体心立方与面心立方。图 10.5-32 是应用 EBSD 对矿物的物相进行鉴定，矿物的背反射电子成分像与不同晶系物相及取向分布图分别见图 10.5-32a、b、c、d。

4.6.5 应变测定

材料微观区域的残余应力使局部的晶面变得歪扭、弯曲，因而造成 EBSP 的菊池线模糊，从衍射花样的质量可定性评价应变大小。IF 钢再结晶织构演变研究中观察到平行于钢板表面的 {111} 晶核 EBSP 图像清晰，而在形变带附近 {100} 晶面 EBSP 图像模糊。因此证实了再结晶织构形成中的定向形核生长机制。

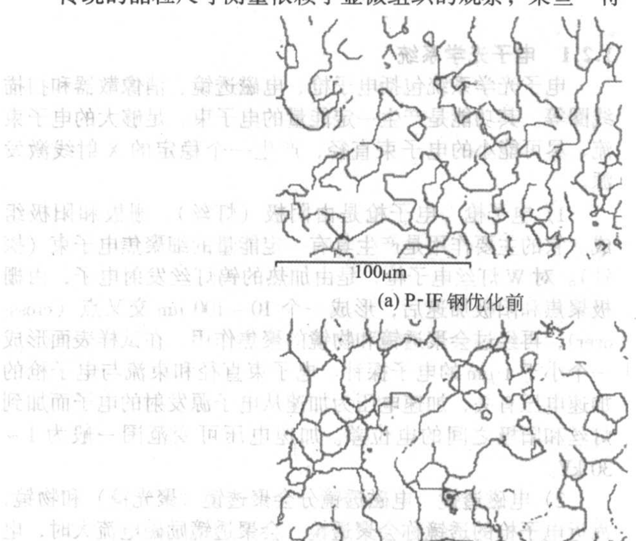
电子背散射衍射花样质量图还可以定性表征应力分布、再结晶度，用 EBSD 进行应变测量一些例子：陨石中的固溶



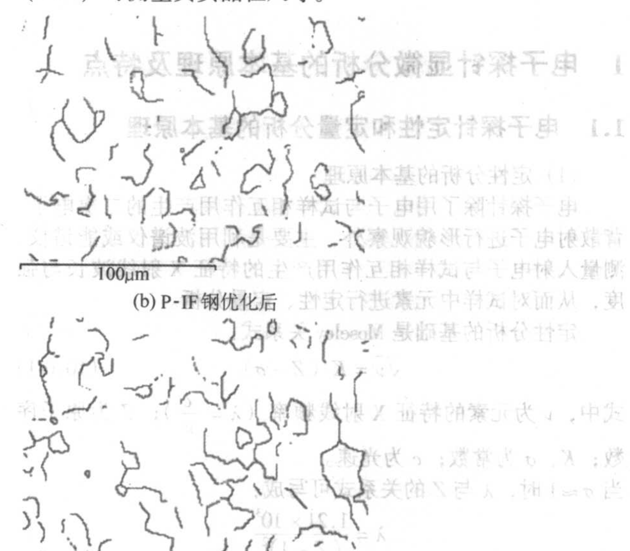
诱导应变；超耐热合金和铝合金中的应变；测定铬离子束注入硅中产生的损伤等。

4.6.6　真实的晶粒尺寸测量

传统的晶粒尺寸测量依赖于显微组织的观察，某些"特殊"的晶界，如孪晶和小角度晶界，不能用常规的浸蚀方法显示，EBSD 是晶粒尺寸测量的理想工具，最简单的方法是进行横穿样品线扫描，同时观察花样的变化。晶体取向图（COM）可测量真实晶粒尺寸。

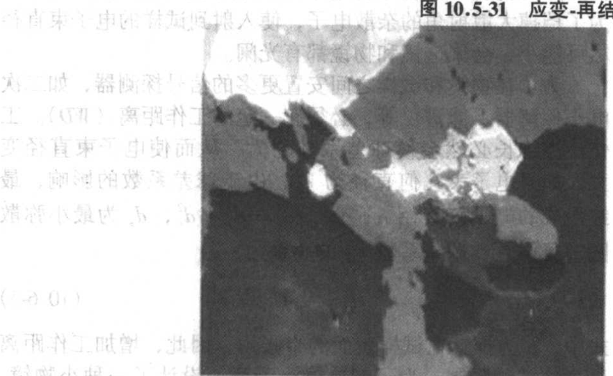


(a) P-IF 钢优化前　(c) Ti-IF 钢优化前

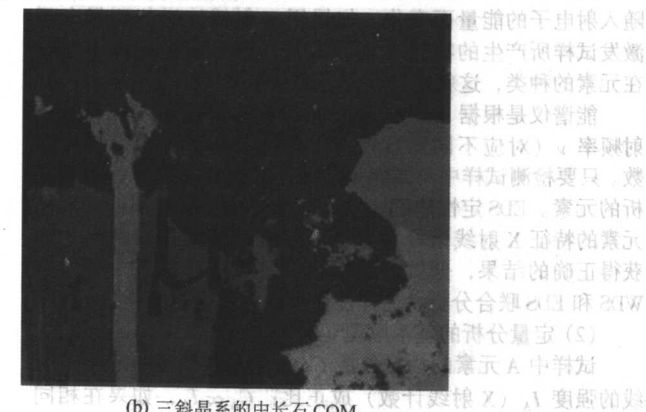


(b) P-IF 钢优化后　(d) Ti-IF 钢优化后

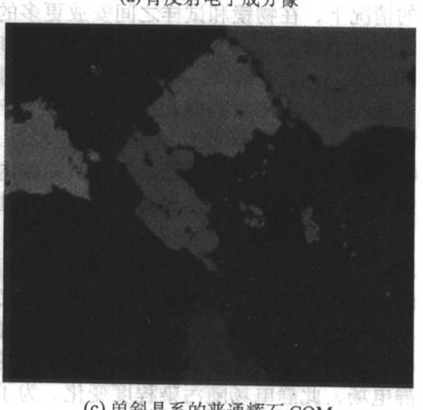
图 10.5-31　应变-再结晶处理对晶界连通性的影响



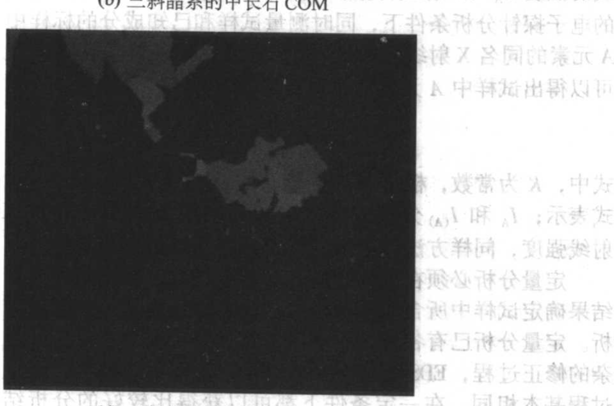
(a) 背反射电子成分像



(b) 三斜晶系的中长石 COM



(c) 单斜晶系的普通辉石 COM



(d) 三角晶系的钛铁矿 COM

图 10.5-32　应用 EBSD 对矿物的物相进行鉴定

编写：李香庭（中国科学院上海硅酸盐研究所）
陈家光（上海宝钢股份公司技术中心）



第 6 章　电子探针显微分析

1　电子探针显微分析的基本原理及特点

1.1　电子探针定性和定量分析的基本原理

(1) 定性分析的基本原理

电子探针除了用电子与试样相互作用产生的二次电子、背散射电子进行形貌观察外，主要是利用波谱仪或能谱仪，测量入射电子与试样相互作用产生的特征 X 射线波长与强度，从而对试样中元素进行定性、定量分析。

定性分析的基础是 Moseley 关系式：

$$\sqrt{\nu} = K\,(Z-\sigma) \qquad (10.6\text{-}1)$$

式中，ν 为元素的特征 X 射线频率（$\lambda=\frac{c}{\nu}$）；Z 为原子序数；K、σ 为常数；c 为光速。

当 $\sigma\approx 1$ 时，λ 与 Z 的关系式可写成：

$$\lambda=\frac{1.21\times10^{3}}{(Z-1)^{2}}$$

由式（10.6-1）可知，组成试样的元素（对应的原子序数 Z）与它产生的特征 X 射线波长（λ）有单值关系，即每一种元素都有一个特定波长的特征 X 射线与之相对应，它不随入射电子的能量而变化。如果用 X 射线波谱仪测量电子激发试样所产生的特征 X 射线波长，即可确定试样中所存在元素的种类，这就是定性分析的基本原理。

能谱仪是根据 $E=h\nu$ 中不同能量 E 对应于不同特征 X 射频率 ν（对应不同元素）进行定性分析，h 为普朗克常数。只要检测试样中不同能量的特征 X 射线，即可确定所分析的元素。EDS 定性速度快，但由于它波长分辨率低，不同元素的特征 X 射线谱峰有时相互重叠，必须正确判断才能获得正确的结果，分析过程中如果谱峰重叠严重，可以用 WDS 和 EDS 联合分析，这样往往可以得到满意的结果。

(2) 定量分析的基本原理

试样中 A 元素的相对含量 C_A 与该元素产生的特征 X 射线的强度 I_A（X 射线计数）成正比：$C_A\propto I_A$，如果在相同的电子探针分析条件下，同时测量试样和已知成分的标样中 A 元素的同名 X 射线（如 K_α 线）强度，经过修正计算，就可以得出试样中 A 元素的相对百分含量 C_A：

$$C_A=K\frac{I_A}{I_{(A)}} \qquad (10.6\text{-}2)$$

式中，K 为常数，根据不同的修正方法 K 可用不同的表达式表示；I_A 和 $I_{(A)}$ 分别为试样中和标样中 A 元素的特征 X 射线强度，同样方法可求出试样中其他元素的百分含量。

定量分析必须在定性分析的基础上进行，根据定性分析结果确定试样中所含元素的种类，然后对各元素进行定量分析。定量分析已有各种分析程序，每种分析程序都要进行复杂的修正过程，EDS 定量分析与 WDS 定量分析原理、修正过程基本相同，在一定条件下都可以获得比较好的分析结果。

1.2　电子探针仪器构造

现代电子探针仪的主要组成及结构基本相同，新型的电子探针分析过程和操作过程几乎全部用计算机鼠标完成。

电子探针仪的主要组成部分为：①电子光学系统；②X 射线谱仪系统；③试样室；④计算机系统；⑤扫描显示系统；⑥真空系统等。

1.2.1　电子光学系统

电子光学系统包括电子枪、电磁透镜、消像散器和扫描线圈等。其功能是产生一定能量的电子束、足够大的电子束流、尽可能小的电子束直径，产生一个稳定的 X 射线激发源。

1) 电子枪　电子枪是由阴极（灯丝）、栅极和阳极组成。它的主要作用是产生具有一定能量的细聚焦电子束（探针）。对 W 灯丝电子枪，是由加热的钨灯丝发射电子，由栅极聚焦和阳极加速后，形成一个 10～100 μm 交叉点（cross-over），再经过会聚透镜和物镜的聚焦作用，在试样表面形成一个小于 1 μm 的电子探针。电子束直径和束流与电子枪的加速电压有关，加速电压为加速从电子源发射的电子而加到灯丝和阳极之间的电位差。加速电压可变范围一般为 1～30 kV。

2) 电磁透镜　电磁透镜分会聚透镜（聚光镜）和物镜，靠近电子枪的透镜称会聚透镜，会聚透镜励磁电流大时，电子束直径小，电子束流也小。会聚透镜一般有两级，是把电子枪形成的 10～100 μm 的交叉点缩小 1～100 倍后，进入试样上方的物镜，物镜可将电子束再缩小并聚焦到试样表面。为了挡掉大散射角的杂散电子，使入射到试样的电子束直径尽可能小，会聚透镜和物镜都有光阑。

为了在物镜和试样之间安置更多的信号探测器，如二次电子探测器、能谱仪等，必须有一定的工作距离（WD）。工作距离加长必然会使球差系数增大，从而使电子束直径变大，如果电子束几何直径为 d_g，由于球差系数的影响，最终形成的电子束直径 d 应为：$d^2=d_g^2+d_s^2$，d_s 为最小弥散圆直径，它和球差系数 C_s 的关系为：

$$d_s=\frac{1}{2}C_s\alpha^3 \qquad (10.6\text{-}3)$$

式中，α 为探针在试样表面的半张角。因此，增加工作距离受到球差的限制。为了解决这一矛盾，设计了一种小物镜，是这类仪器的一项重要改进。小物镜可以在不增加工作距离的情况下，在物镜和试样之间安放更多的信号探测器，如某公司电子探针工作距离为 11 mm，可同时安装四道波谱仪（WDS），一个能谱仪，一个二次电子探测器和一个背散射电子探测器，并使 X 射线出射角增加到 40°。高出射角减小了试样对 X 射线的吸收和试样表面粗糙所造成的影响，但小物镜要获得足够强的磁场必须在其线圈内通以大电流，为了解决散热问题要进行强制冷却，一般用油冷却。

3) 消像散线圈　像散是由透镜磁场非旋转对称而引起的一种像差，当电子光学系统中磁场或静电场不呈轴对称时，会产生像散，使原来应该呈圆形交叉点变为椭圆。磁场不对称产生的像散，主要靠透镜极靴的加工精度来消除或减小。静电场不对称是由于光路污染引起的，污染物产生局部静电场，此静电场随污染程度变化。为了消除像散，用消像散线圈是有效的，它可以产生一个与引起像散方向相反、大小相同的磁场来消除像散。常用的消像散线圈是八极电磁型。经常清洗电子光路，可以减小静电场不对称引起的图像畸变。

4) 扫描线圈　扫描线圈由双偏转线圈组成，可以使电子束在试样和显像管上同步扫描。显像管所观察到的图像，与电子束在试样表面扫描区域相对应。图像的放大倍率是由电子束在试样上扫描范围确定。

1.2.2　X 射线谱仪

(1) 波谱仪

X 射线谱仪的性能，直接影响到元素分析的灵敏度和分辨率，它的作用是测量电子与试样相互作用产生的 X 射线波长（频率）和强度。谱仪分为二类，一类是波谱仪（WDS），一类是能谱仪（EDS）。

众所周知，X 射线是一种电磁辐射，具有波粒二象性，因此可以用二种方式对它进行描述。如果把它视为连续的电磁波，那么特征 X 射线就能看成具有固定波长的电磁波，不同元素就对应不同的特征 X 射线波长，如果不同波长的 X 射线入射到晶体上，就会产生衍射，根据 Bragg 公式：

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

可以选用已知面间距 d 的合适晶体分光，只要测出不同特征 X 射线所产生的衍射角 2θ，就可以求出其波长 λ，再根据式（10.6-1）就可以知道所分析的元素种类，特征 X 射线的强度是从波谱仪的探测器（正比计数管）测得。根据以上原理制成的谱仪称为波谱仪（WDS）。

波谱仪的分析原理如图 10.6-1。图中以 R 为半径的圆称为 Rowlend 圆，也称聚焦圆（对 X 射线聚焦），X 射线光源、衍射晶体和探测器必须位于该圆周上，使其满足布拉格衍射条件。

电子束入射到试样 S 表面时，会产生反映试样成分的特征 X 射线，特征 X 射线经晶体分光聚焦后，被 X 射线计数管接收。如果试样照射点到晶体的距离为 L，则 $L = 2R\sin\theta$，再由 Bragg 公式 $2d\sin\theta = n\lambda$ 则得

$$L = \frac{R}{d}n\lambda \qquad (10.6\text{-}4)$$

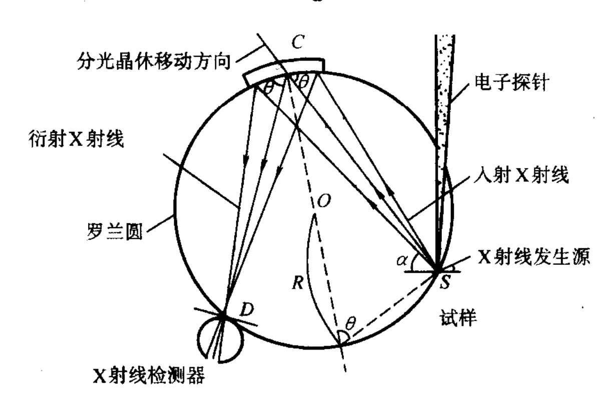


图 10.6-1　X 射线分光原理

因为 d（分光晶体面间距）和 R（罗兰圆半径）均为常数。n 为特征 X 射线衍射级数，因此，晶体沿 L 直线运动时（L 改变）就可以测出不同元素所产生的特征 X 射线波长 λ，称这种谱仪为直进式波谱仪。图 10.6-2 为直进式波谱仪在分析过程中衍射晶体与探测器的运动轨迹。

晶体在直线运动过程中，X 射线检出角（X 射线检测方向与试样表面之间的夹角）不变，试样分析点－晶体－探测器始终在一个罗兰圆上。试样与晶体的距离 L 增加时，衍射角 θ 也随之增加。

不同电子探针厂家 Rowlend 圆半径 R 不同（如 101 mm；100 mm；140 mm 等）。R 小 X 射线进入衍射晶体的立体角大，X 射线衍射强度高，适合于快速定性分析及微量元素分析。R 大波长分辨率高，但 X 射线计数率低，适合于元素的状态分析及元素重叠峰的分开。有的厂家电子探针同时配备 $R = 100$ mm 和 $R = 140$ mm 两种罗兰圆半径，可根据分析的元素和含量需要选择。

不同波长的 X 射线要用不同面间距的晶体进行分光，常用的四种晶体为：①硬脂酸铅：STE[$Pb(C_{18}H_{35}O_2)_2$]；②邻

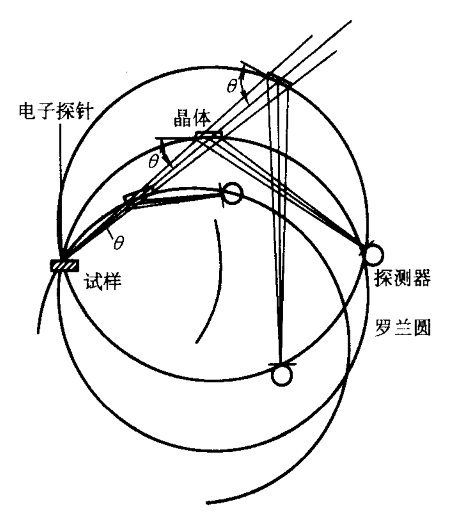


图 10.6-2　直进式波谱仪衍射晶体及探测器的运动

苯二甲酸氢铊：TAP（$C_8H_5O_4Tl$）；③异戊四醇：PET（$C_5H_{12}O_4$）；④氟化锂晶体：LiF。现在电子探针用多层膜衍射晶体（Layered Dispersion Element，LDE）LDE1、LDE2、LDE3 等测定 B～F 超轻元素，LDEB 专测 Be 元素，但 Be 元素有毒，X 射线产额低，一般很少测。有的公司用层状合成微结构（Layered Synthetic Microstructure，LSM）衍射体测量超轻元素。LDE 和 LSM 的衍射强度优于 STE。

(2) 能谱仪

能谱仪 20 世纪 70 年代问世以来，发展速度很快，现在分辨率已达到 130 eV 左右，以前 Be 窗口能谱仪分析元素范围从 $_{11}$Na～$_{92}$U，现在用新型有机膜超薄窗口，分析元素可从 $_4$Be～$_{92}$U。元素定性、定量分析软件也更加完善，中等原子序数、无重叠峰的元素定量分析准确度已接近波谱仪。近年来能谱仪的图像处理和图像分析功能发展很快。探测器的性能也有所提高，能谱使用时加液氮，不使用时可不加液氮。有的公司用新型无液氮能谱仪，使探头维护更方便，适合于无氮污染的半导体工业。能谱有许多优点，例如，元素分析时能谱是同时测量所有元素，而波谱一次测量的元素数和谱仪道数相同，所以分析速度远比波谱快。能谱探头紧靠试样，使 X 射线收集效率提高，这有利于试样表面光洁度不好及粉体试样的元素定性、定量分析。另外，能谱分析时所需探针电流小，对电子束照射后易损伤的试样，例如生物试样、快离子导体试样等损伤小。但能谱也有缺点，如分辨率差，谱峰重叠严重，定量分析结果一般不如波谱等。

能谱分析是把 X 射线看成由一些不连续的光子，光子的能量为 $E = h\nu$，h 为普朗克常数，ν 为光子振动频率。X 射线光子检测与信号处理过程如图 10.6-3 所示。不同元素发出的特征 X 射线具有不同频率，即具有不同能量，当不同能量的 X 射线光子进入锂漂移硅［Si(Li)］探测器后，在 Si(Li)晶体内将产生电子－空穴对，在低温（如液氮冷却探测器）条件下，产生一个电子-空穴对的平均消耗能量 ε 为 3.8 eV。能量为 E 的 X 射线光子进入Si(Li)晶体激发的电子-空穴对 $N = E/\varepsilon$，入射光子的能量不同，所激发出的电子-空穴对数目也不同，例如，Mn K_α 能量为 5.895 keV，形成的电子-空穴对为 1 550 个。探测器输出的电压脉冲高度，由电子-空穴对的数目 N 决定，由于电压脉冲信号非常小，用前置放大器对信号放大，为了降低噪声，探测器用液氮冷却。前置放大器放大的信号由脉冲处理器获得合适的脉冲放大和形状，再经 A/D 转换器后进入多道脉冲高度分析器，把不同能量的 X 射线光子分开，并在输出设备（如显像管）上显示出脉冲数—脉冲高度曲线，纵坐标是脉冲数，即入射 X



射线光子数，与所分析元素含量有关，横坐标为脉冲高度，与元素种类有关，这样就可以测出 X 射线光子的能量和强度，从而得出所分析元素的种类和含量，这种谱仪称能谱仪。

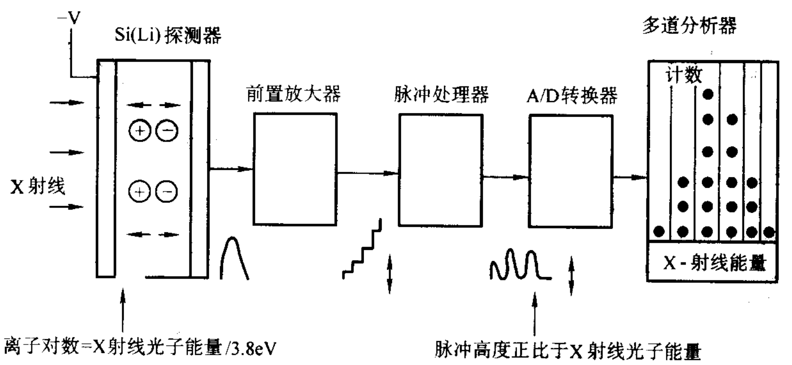


图 10.6-3 EDS X 射线检测与信号处理过程

图 10.6-4 为能谱和波谱分辨率的比较，图 10.6-5a 中能谱 Pb 和 S 谱峰完全重叠，无法确定试样中 Pb 和 S 是同时存在，还是只有一种元素存在。图 10.6-5b 为波谱 Pb 和 S 谱峰图，Pb 和 S 谱峰完全分开，说明试样中同时含 Pb 和 S 元素。

表 10.6-1 为能谱和波谱主要性能的比较。现在大部分扫描电镜、电子探针都配能谱仪，使成分分析更方便，但峰重叠问题必须引起重视，否则会得出错误的结果。

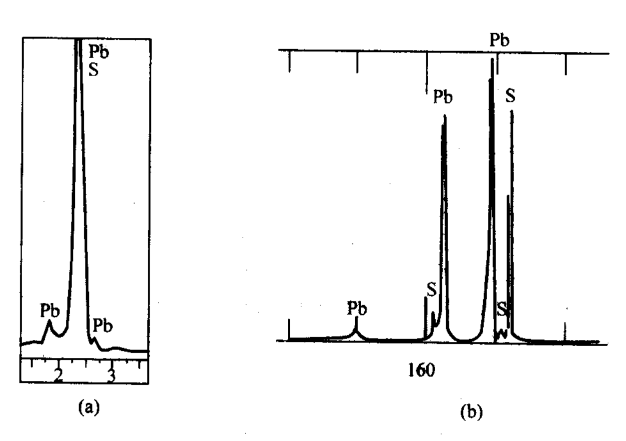


图 10.6-4 (a) 能谱 Pb 和 S 谱峰重叠
(b) 波谱 Pb 和 S 谱峰完全分开

表 10.6-1 波谱和能谱性能比较

比较内容	WDS	EDS
元素分析范围	$_{4}Be \sim _{92}U$	$_{4}Be \sim _{92}U$
定量分析速度	慢	快
分辨率	高（约 5 eV）	低（130 eV）
检测限	10^{-2}（%）	10^{-1}（%）
定量分析准确度	高	低
X 射线收集效率	低（1）	高（100）
峰背比（相对比值）	10	1

注：表中峰背比是指在确定的波长或能量的范围内特征 X 射线强度与连续 X 射线强度之比。WDS 的峰背比是 EDS 的 10 倍。

1.2.3 试样室及真空系统

用于安装、交换和移动试样。试样可以沿 X、Y、Z 轴方向移动，有的试样台可以倾斜、旋转。现在新型电子探针试样台线分析时的步长可小到 0.02 μm，对表面不平的大试样进行元素面分析时，Z 轴方向可以自动聚焦。

试样室可以安装各种探测器，例如二次电子探测器、背散射电子探测器、波谱、能谱、及光学显微镜等。光学显微镜用于观察试样（包括荧光观察），以确定分析部位和工作距离。利用电子束照射后能发出荧光的试样（如 ZrO_2），能粗略估算人射到试样上的电子束直径。

真空系统是保证电子枪和试样室有较高的真空度，高真空度能减少电子的能量损失和提高灯丝寿命，并减少了电子光路的污染。真空度一般为 0.01～0.001 Pa，通常用机械泵－油扩散泵抽真空。油扩散泵的残余油蒸气在电子束的轰击下，会分解成炭的沉积物，影响超轻元素的定量分析结果，特别是对炭的分析影响严重。用液氮冷阱冷却试样附近的冷指，或采用无油的分子泵抽真空，可以减少试样炭污染。

1.2.4 计算机及扫描显示系统

联机计算机的主要功能是控制电子探针的试样台、谱仪、电子光学系统以及进行数据运算和数据处理。较早的电子探针都是手动操作，70 年代末国内开始引进计算机控制的电子探针。当时计算机功能少，容量小，计算速度慢，而且都是专用机。现在用的计算机都是工作站，分析数据和图像可以在一般 PC 机上处理和储存。随着计算机与自动化技术的发展，不但对分析结果计算速度快，控制功能也扩大，几乎所有的仪器操作和数据采集都由计算机完成。

电子探针现在有比较成熟的标准分析和修正计算程序，如分析金属和氧化物的 ZAF 等定量修正程序，用于氧化物和硅酸盐材料分析的 Bence-Albee 定量修正程序，元素定性分析程序，状态分析程序，相分析程序、颗粒参数分析程序、薄膜分析程序、面分析程序，线分析程序及电子扩散范围显示程序等。另外，计算机还存储了分析过程所用的各种参数和数据。

图像分析和图像处理功能完全由计算机完成，图像处理技术是 70 年代发展起来的一门新兴技术，随着计算机的容量加大和速度的加快，这门技术得到了迅速地发展，现在已经在许多领域得到了应用。最早是应用于航天的遥感、遥测图像来识别军事目标，应用到电子探针和扫描电镜领域相对比较晚，但已经得到了广泛应用并取得了很好的结果。

以前电子探针是将电子激发试样所产生的二次电子像、背射电子像以及 X 射线像等信号，通过放大处理后在显像管（CRT）上转换成光信号，再用照相法把图像记录在底片上。这种方法简便、直观，但也有许多缺点，如在成像过程中失焦、对比度、亮度等缺陷无法校正，也无法进行量的计算等。为了改善图像质量并获得有关定量信息，电子探针引入了图像处理系统。这个系统是把被测的图像分成许多像素（如 512×512 个），将每一个像素的信号变成一个数字量有序地存储在计算机的存储器中，然后通过一定的数学模型对像素中的量进行数学或逻辑处理，重新构成一幅重构像或求出某一些像素集合的物理量输出显示。



扫描显示系统是将电子束在试样表面和观察图像的荧光屏（CRT）上进行同步光栅扫描，把电子束与试样相互作用产生的二次电子、背散射电子及X射线等信号，经过探测器及信号处理系统后，送到CRT显示图像或照相纪录图像。以前采集图像一般为模拟图像，现在都是数字图像，数字图像可以进行图像处理和图像分析。

1.3 电子探针微区成分分析的特点

电子探针的配置必须包括一个能将电子束聚焦成微米、亚微米尺度的电子光学系统（镜筒）；一台对试样位置进行观测和精确定位的光学显微镜；三道或者三道以上的波谱仪（WDS）。现在的EPMA通常还配置一套能谱仪（EDS），其电子光学系统应包括电子束扫描系统以及一个或多个电子探测器，例如二次电子探测器和背散射电子探测器等，以便具有扫描电镜的成像功能。电子探针是微区成分分析和形貌观察的主要仪器之一，应用范围越来越广，特别是材料显微结构-工艺-性能关系的研究，电子探针起了重要作用。

EPMA和配备能谱的扫描电镜（SEM-EDS）的仪器构造、成像原理、成分分析原理、WDS及EDS定量修正过程都基本相同，所以本章只讨论EPMA的定量原理、分析方法和分析过程。

尽管EPMA和SEM-EDS有许多相同点，但还有许多不同点。EPMA用于成分分析、形貌观察，以成分分析为主，主要用多道WDS进行元素成分分析、仪器检出角大、有高精度的试样台、附有准确定位工作距离（物镜极靴下表面与试样表面之间的距离 ）的光学显微镜（OM）、束流大并且稳定，能长时间保持束流不变，所以定量结果准确度高，检测限低。虽然SEM也可以配置WDS，但目前分析准确度还达不到EPMA的水平。分析准确度要求较高的材料科学、冶金、地质等领域的微区成分分析首选还是EPMA。

电子探针微区分析有以下几个特点。

1）显微结构分析　在显微镜下观察到的结构通常称显微结构，这里所指的显微镜包括光学显微镜、扫描电镜、透射电镜等。电子探针具有扫描电镜的图像观察功能，是显微结构分析的主要仪器之一。显微结构所研究的内容十分广泛，包括相组成、相分布、晶粒大小和形态、杂质及缺陷的特征与分布、晶界与相界、断裂特征及断裂方式等。

电子探针是利用0.5～1 μm的高能电子束激发所分析的试样，通过电子与试样的相互作用产生的特征X射线、二次电子、吸收电子、背散射电子及阴极荧光等信息来分析试样的微区（μm范围）成分、形貌和化学结合状态等特征。电子探针成分分析的空间分辨率是几个立方微米范围，微区分析是它的一个重要特点之一，它能将微区化学成分与显微结构对应起来，是一种显微结构的成分分析。而一般化学分析、X光荧光分析及光谱分析等，是分析试样较大范围内的平均化学组成，无法与显微结构相对应，不能直接对材料显微结构与材料性能关系进行研究。

2）元素分析范围广　电子探针所分析的元素范围一般从铍（Be）～铀（U），因为电子探针成分分析是利用元素的特征X射线，而氢和氦原子只有K层电子，不能产生特征X射线，所以无法进行电子探针成分分析。锂（Li）虽然能产生特征X射线，但产生的特征X射线波长太长，无法进行检测。现在的电子探针WDS是用大面间距的多层膜作为衍射晶体（如LDE衍射晶体）检测Be等超轻元素。EDS探测器是用聚合物超薄窗分析Be等超轻元素，因为Be的X射线产额非常低，谱仪窗口对BeX射线吸收严重，透过率只有6%左右，所以Be含量低时很难检测到。

3）定量分析准确度高　电子探针定量分析准确度高，检测限（特定分析条件下，能检测到元素或化合物的最小量值）一般为0.01%～0.05%，不同测量条件和不同元素有不同的检测限。由于所分析的体积小，所以检测的绝对感量极限值约为10^{-14} g，中等原子序数的主元素（质量分数＞20%）定量分析的相对误差为1%～3%，这对于微区分析误差已经很小。

4）不损坏试样、分析速度快　电子探针可以连续、自动地进行多种方法分析，并自动进行数据处理和数据分析，对含10个元素以下的试样定性、定量分析，新型电子探针在30 min左右可以完成，如果用EDS进行定性、定量分析，几分钟即可完成。新型电子探针对表面不平的大试样进行元素面分析时，还可以自动聚焦分析。

电子探针分析过程中一般不损坏试样，试样分析后，可以完好保存或继续进行其他方面的分析测试，这对于稀有试样、文物、古陶瓷、古硬币及犯罪证据等试样分析尤为重要。

由于以上特点，电子探针已广泛应用于材料科学、矿物学、冶金学、犯罪学、生物化学、物理学、电子学和考古学等领域。对任何一种在真空中和电子束照射下稳定的固体，均可以用电子探针进行成份分析和形貌观察，例如金属、硅酸盐材料、复合材料、纳米材料、毛发、牙齿、骨骼、纤维、氧化膜、涂层、废气颗粒、古瓷、古画、油漆、植物根叶和分泌物等。

5）微区离子迁移研究　利用电子探针的入射电子束注入试样来诱发离子迁移，可以研究固体中微区离子迁移动力学、离子迁移机理、离子迁移种类、离子迁移的非均匀性及固体电解质离子迁移损坏过程等，这是一种新的研究方法，可以对固体电解质等进行多方面的研究。

2 试样制备方法

2.1 X射线谱仪成分分析对试样的要求

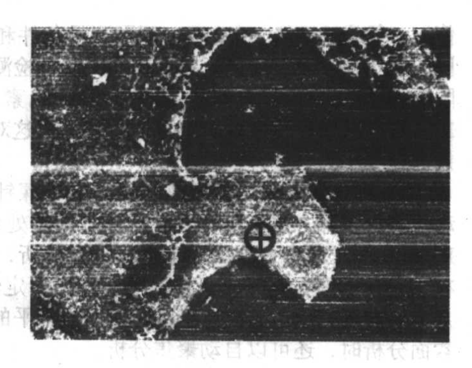
（1）试样尺寸

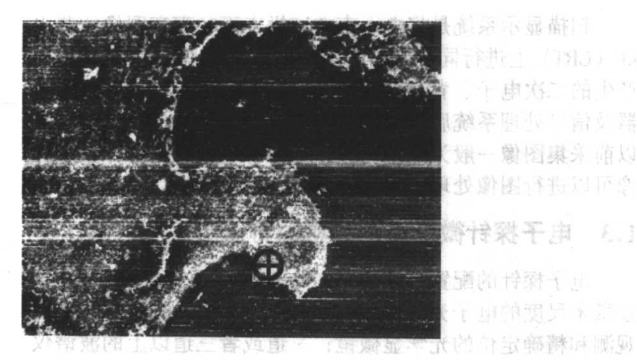
试样应为块状或颗粒状，最大尺寸要根据不同仪器的试样架大小而定。例如，JXA-8100电子探针最大试样尺寸为100 mm×100 mm×50 mm；EPMA-8705电子探仪所允许的最大试样尺寸为ϕ102 mm×20 mm。电子束扫描范围和图像观察区域与放大倍数有关，试样最小尺寸要大于X射线扩展范围，对大多数试样应大于5 μm。一般图像扫描范围都不会超过5 mm。所以均匀试样不必做得很大，有代表性即可。如果试样均匀，在可能的条件下，试样应尽量小，特别对分析不导电试样时，小试样能改善导电性差引起的电荷积累现象。电子束扫描分析和图像观察区域X（线度）可用下式表示：$M = 100$ mm（CRT）/X，CRT指照相的荧光屏，一般尺寸为100 mm，M为电子探针分析时的放大倍率，M通常最低为20倍，则得出$X = 5$ mm，如果要作元素的线扫描或面扫描分析，为了保证扫描区始终保持在聚焦园上，倍率一般要1 000倍以上，如果用1 000倍，则$X = 0.1$ mm，所以，一般情况下，试样尺度（包括试样厚度）为几毫米已足够。

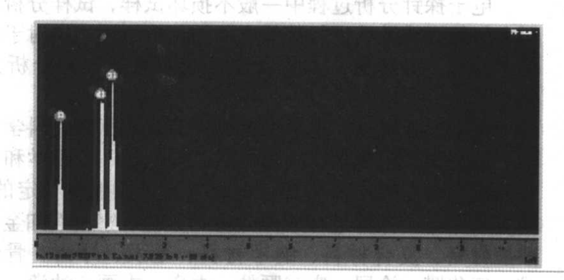
（2）具有较好的电导和热导性能

金属材料一般都有较好的导电和导热性能，而矿物和其它非金属材料一般电导和热导都较差。后者在入射电子的轰击下将产生荷电（由于缺少足够的对地导电途径，当试样受电子束轰击时其表面发生电荷积累的现象），造成电子束不稳定、分析点漂移、有效加速电压降低、吸收电流减小、图像模糊并经常放电，使分析和图像观察无法进行。

图10.6-5为有荷电效应的试样分析前（左）和分析后（右）分析点的漂移和分析点漂移前后的元素变化。由于分析点发生漂移，分析结束后已经偏离原来的分析点，分析的元素也发生变化。由于荷电使形貌像中产生亮点，放电时产







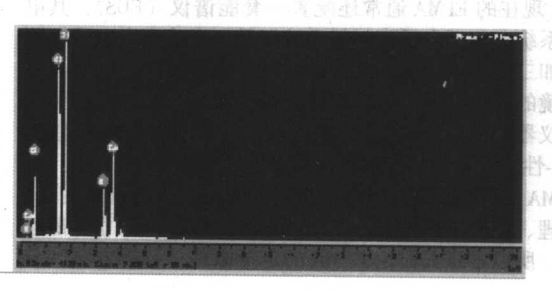


图 10.6-5　二次电子像的表面荷电现象及分析点漂移

生数条横向白色条纹。试样导热性差还会造成电子束轰击点的温度显著升高，往往使试样中某些低熔点组份挥发而影响定量分析准确度。

电子束轰击试样时，只有0.5%左右的能量转变成X射线，其余能量大部分转换成热能，热能使试样轰击点温度升高，Castaing用如下公式表示温升 ΔT（K）：

$$\Delta T = 4.8\frac{V_0 i}{kd} \tag{10.6-5}$$

式中，V_0 为加速电压，kV；i 为探针电流，μA；d 为电子束直径，μm；k 为材料热导率，$\mathrm{Wcm^{-1}K^{-1}}$。

例如，对于典型金属（$k=1$ 时），当 $V_0=20$ kV，$d=1$ μm，$i=1$ μA 时，$\Delta T=96$ K。对于热导差的典型晶体，$k=0.1$，典型的有机化合物 $k=0.002$。对于热导差的材料，如 $k=0.01$，$V_0=30$ kV，$i=0.1$ μA，$d=1$ μm 时，由公式(10.6-5) 得 $\Delta T=1\,440$ K。如果试样表面镀上10 nm的铝膜，则 ΔT 减少到760K。因此，对于无机非金属材料定量分析时，必须在表面均匀喷镀一层20 nm左右的炭膜，形貌观察时，可以蒸镀几纳米厚的金膜或白金膜等来增加试样表面的导电和导热性能。

(3) 试样表面光滑平整

试样表面必须抛光，入射电子束应垂直于试样表面，在100倍左右反光显微镜下观察时，能比较容易地找到50 μm×50 μm无凹坑或擦痕的分析区域。因为X射线是以一定的角度从试样表面射出，如果试样表面凸凹不平，就可能使出射X射线受到不规则的吸收，降低X射线测量强度，图10.6-6表明试样表面台阶引起的附加吸收。

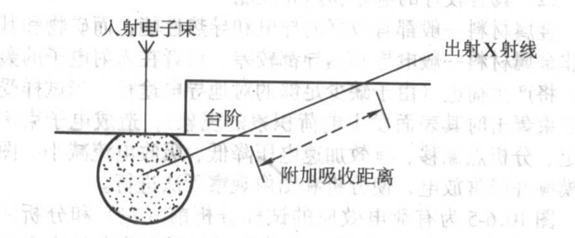


图 10.6-6　试样表面台阶引起的附加吸收

对于不同型号的电子探针仪其X射线检出角不同，日本电子公司和法国CAMECA公司电子探针的X射线检出角均为40°，日本岛津公司电子探针的X射线检出角为52.5°。高检出角可以减小由于试样不平产生的台阶而引起的附加吸收距离，同时也缩短了光滑试样出射X射线的吸收距离，如图10.6-7所示，ϕ_1 为高检出角，相应的吸收距离为 l_1，X射线射出试样后的强度为 I_1，同样，ϕ_2 为低检出角，l_2 为吸收距离，I_2 为X射线强度。

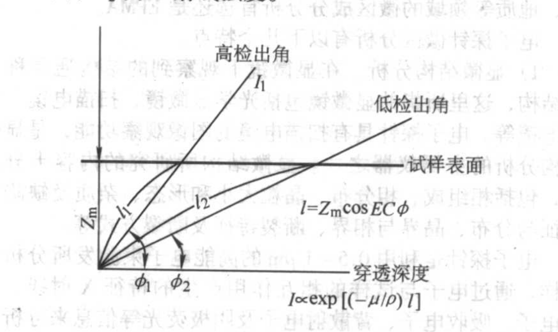


图 10.6-7　不同检出角的吸收距离

$$l = ZmCosec\phi$$
$$I \propto \mathrm{EXP}[(-\mu/\rho)\cdot l]$$

μ/ρ 为质量吸收系数，显然，大X射线检出角缩短了吸收距离，提高了X射线强度。由于吸收修正量的减小而提高了定量分析的准确度，大X射线检出角还提高了X射线的空间分辨率，不过有人通过实验发现，检出角大于40°后对定量结果影响较小。

计算表明，对于质量吸收系数为1 000，相对密度为4的试样，X射线检出角为30°时，试样表面存在0.1 μm的台阶会使X射线强度减小7%。因此，要用抛光好的光片或金相表面进行探针定量分析，分析区域应均质、无污染。有时在分析显微组织的成分时，需要对试样表面进行腐蚀，试样腐蚀后，会使表面不光滑（特别是晶界），并且选择性地去掉一部分元素，分析时会产生一些假象。所以，对必须腐蚀的试样要尽量采用浅腐蚀，或者腐蚀后将需要分析的部位附近打上显微硬度压痕，然后轻轻地抛去腐蚀层，留下压痕作为分析标记。

(4) 在真空和电子束轰击下稳定、无污染、无磁性

试样在真空和电子束轰击下稳定，对不稳定试样，如果选择合适的测量条件和测量方法（见不稳定试样的分析方法）也会得到好的分析结果。对磁性材料定量分析时，可以先去磁。

磁带、软磁盘、磁头等表面都存在磁场，二次电子离开磁性试样表面时将穿过表面磁场并受到磁场罗伦兹力的作用而偏转，电子的偏转方向和电子运动方向及磁场方向有关，所以二次电子像会产生磁衬度，利用这种现象可以观察磁畴结构。

2.2　典型试样制备方法

电子探针定量分析结果的准确性及 SEM 的形貌观察结果，都与试样制备技术密切相关，要根据试样的不同特点，制备满足定量分析和形貌观察要求的试样。下面主要讨论无机材料成分定量分析和形貌观察中，经常碰到的几种试样类型的制备方法。

2.2.1　粉体试样

粉体可以直接撒在试样座的双面炭导电胶带上，用表面平的物体，例如玻璃板压紧，然后用洗耳球吹去黏结不牢固的颗粒。当颗粒比较大时，例如大于 5 μm，可以寻找表面尽量平的大颗粒分析。也可以将粗颗粒粉体用环氧树脂等镶嵌材料混合后，进行粗磨、细磨及抛光方法制备。对于小于 5 μm 小颗粒，严格讲不符合定量分析条件，但实际工作中有时可以采取一些措施得到较好的分析结果。对粉体量少只能用电子探针分析时，要选择粉料堆积均匀的区域，以免激发出试样座成分。为了获得较大区域的平均结果，往往用扫描的方法对一个较大区域进行分析。要得到较好的定量分析结果，最好将粉体用压片机压制成块状，此时标样也应该用粉体压制。对细颗粒的粉体分析时，特别是对团聚体粉体形貌观察时，需将粉体用酒精或水在超声波机内分散，再用滴管把均匀混合的粉体滴在试样座上，待液体烘干或自然干燥后，粉体靠表面吸附力即可黏附在试样座上。

2.2.2　块状试样

块状试样，特别是测定薄膜厚度、离子迁移深度、元素扩散深度、背散射电子观察相分布等试样，可以用环氧树脂等镶嵌后，进行研磨和抛光。较大的块状试样也可以直接研磨和抛光，要避免产生倒角，否则会影响薄膜厚度及离子迁移深度的测定，对尺寸小的试样只能镶嵌后加工。对多孔或较疏松的试样，例如有些烧结材料、腐蚀产物等，需采用真空镶嵌方法。将试样用环氧树脂胶浸泡，在 50 ~ 60℃时放入低真空容器内抽气，然后在 60℃恒温烘箱内烘烤 4 h，即可获得坚固的块状试样。这可以避免研磨和抛光过程中脱落，同时可以避免抛光粉进入试样孔内引起污染。

试样研磨、抛光时，要根据试样材料选用不同粒径、材料的抛光粉，例如 Al_2O_3、SiC、Cr_2O_3、金刚石研磨膏等。抛光粉的粒径从零点几到几十微米，抛光以后必须把抛光粉等污染物用超声波清洗机清洗干净。需要腐蚀的试样最好浅腐蚀，腐蚀后必须把腐蚀剂和腐蚀产物冲洗干净，以免产生假象。对于容易氧化或在空气中不稳定的试样，制备后应立即分析。待分析试样应防止油污和锈蚀对试样的污染。

对特殊试样，例如生物试样、软试样、含水等矿物试样，要用特殊的制样方法。矿物岩石试样的制备方法已有国家标准。标准规定了光片、光薄片、颗粒等试样的制备方法。该标准也适用于无机材料的试样制备。

2.2.3　离子刻蚀制样法

日本某公司 2003 年推出一种离子束截面抛光机（Cross Section Polisher，CP），如图 10.6-8 所示。

CP 的工作原理如图 10.6-9。在真空中将氩气通过离子源产生离子束，经加速、集束后轰击试样表面，与表面层发生碰撞，将能量传递给试样表面的原子、分子而使之产生溅射，从而形成对试样表面的刻蚀作用。



图 10.6-8　离子束截面抛光机

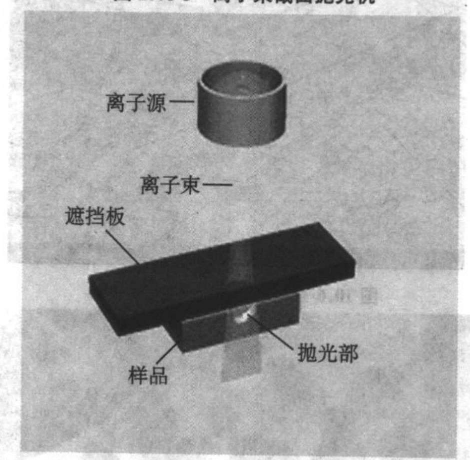


图 10.6-9　CP 工作原理图

由于离子束抛光机用氩离子束轰击，无剪切应力，无磨料污染，无划痕，试样损伤小，它适用于难抛光的软材料，例如 Cu、Al、Au、焊料及聚合物等；难加工的硬材料，例如陶瓷、玻璃等；及软、硬组合的多层材料截面制备。截面抛光机几乎对任何固体材料都可以抛磨出理想的截面，其抛磨出的截面不但适合于场发射扫描电镜的形貌观察，还适合于 EBSD、SEM-EDS、EPMA、AES 等的结构分析、成分分析及形貌观察。

图 10.6-10 与图 10.6-11 分别为多层软试样用 CP 抛光和用机械抛光后的背散射电子像。图 10.6-10 不但没有机械抛光产生的划痕，而且可以显示 Cu 的晶粒取向，用 EBSD 测定的晶粒取向与之完全对应。

图 10.6-12 为一般抛光方法所得到的铝阳极氧化膜填充聚苯胺纳米线的表面背散射电子像。聚苯胺纳米线是通过化学沉积模板（铝阳极氧化膜模板）法制备的，模板中的聚苯胺在形貌观察时，一般要先打磨去掉表面沉积的聚苯胺，然后在碱中腐蚀模板，使聚苯胺纳米线能够暴露在模板表面，由于聚苯胺纳米线与铝阳极氧化膜硬度相差较大，加工后铝阳极氧化膜破碎，无法分辨聚苯胺纳米线与铝阳极氧化膜的分布（图 10.6-13）。另外，打磨过程常常有打磨用的研磨粉，或者其他杂质附着在试样表面或者残留在铝阳极氧化膜孔道内产生假象。现在用 CP 加工，就无需打磨和腐蚀的过程，并可得到很好的表面形貌。图 10.6-13 为用 CP 制备的样品表面背散射电子像。从图中可以清晰的看出聚苯胺纳米线的生长特征及其填充率。

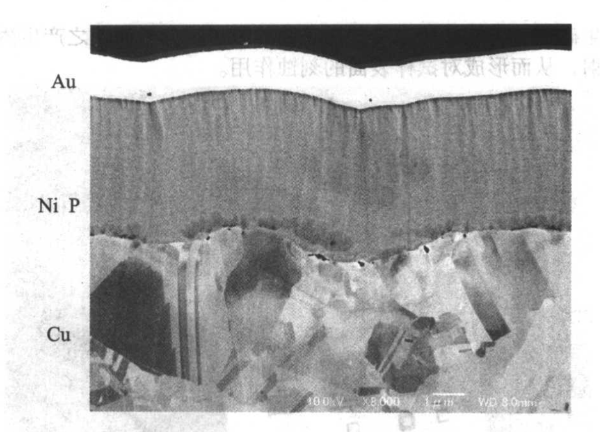


图 10.6-10 CP 法抛光的试样表面

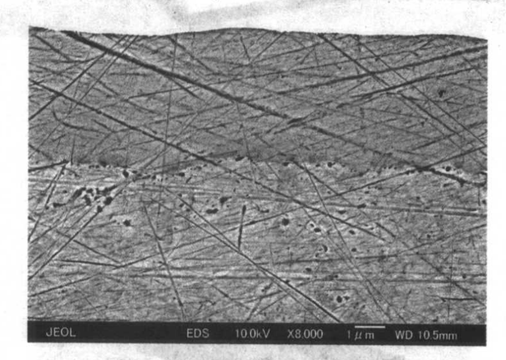


图 10.6-11 机械抛光的试样表面

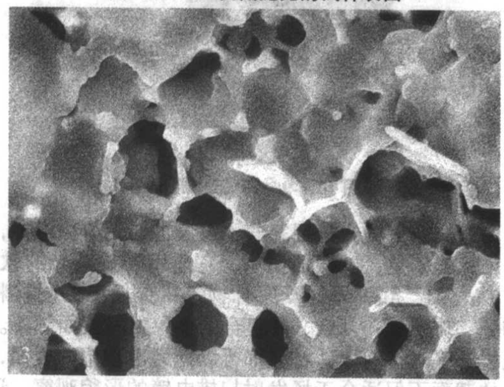


图 10.6-12 机械抛光制备的填充聚苯胺形貌 (50 000×)

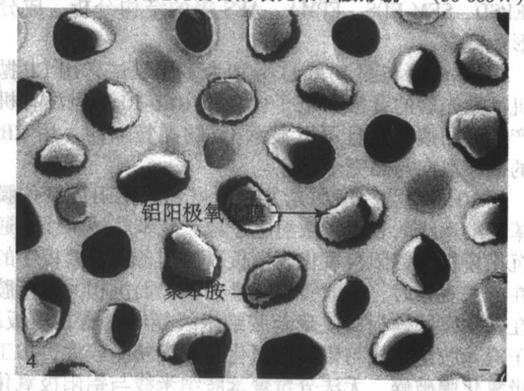


图 10.6-13 CP 法制备的填充聚苯胺形貌

图 10.6-14 为氧化铝包覆 Al 粉体的 CP 抛光截面的背散射电子像。图中白色的环状带为 Al_2O_3 包覆层，用机械抛光方法不但无法得到如此清晰的 Al_2O_3 环状带，而且也无法确定环状带中间的颗粒是否为抛光粉等污染物，用 CP 方法根本不要考虑污染物。图 10.6-15 为在 $Ti/SiO_2/Si$ 复合基材上生长的多层膜的 CP 抛光截面背散射电子像。在复合基材上首先生长了一层约 400 nm 的 Pt 膜，从图中可以清晰的看出这层柱状晶 Pt 膜，这是一般抛光方法很难看到的。在这层 Pt 膜上又生长了一层约 400 nm 的镧钙锰氧（LCMO）膜和一层约 100 nm 的 Pt 膜，从图中可以清楚地看出各层的结构及层间界面结合特征。用其他方法还无法获得这样清晰的多层膜结构。

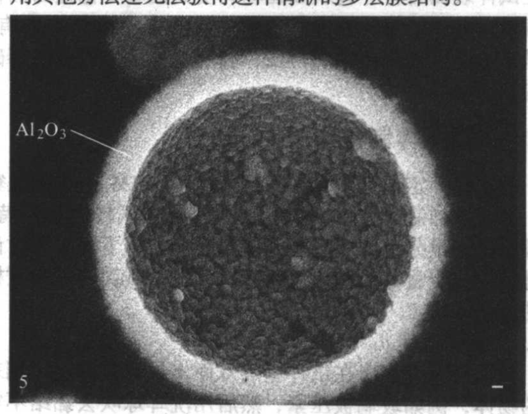


图 10.6-14 CP 抛光 Al_2O_3 包覆 Al 粉的截面形貌 (30 000×)

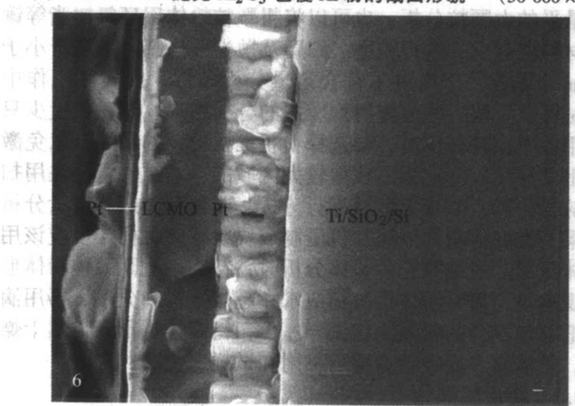


图 10.6-15 CP 抛光多层膜的截面形貌像 (50 000×)

图 10.6-16 为铝阳极氧化膜填充 Bi_2Te_3（白色）纳米线的 CP 抛光截面的背散射电子像。图中可以看出其表面无污染、无划痕、金属线边缘十分清晰。

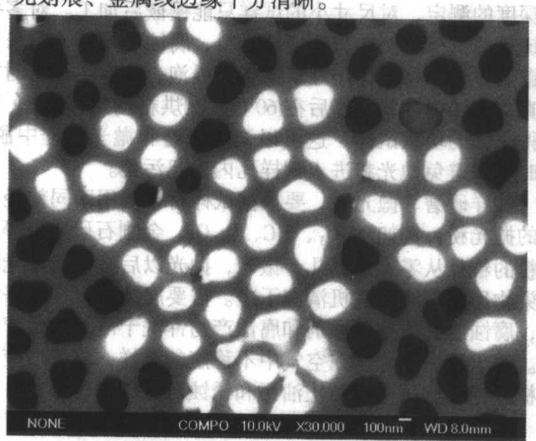
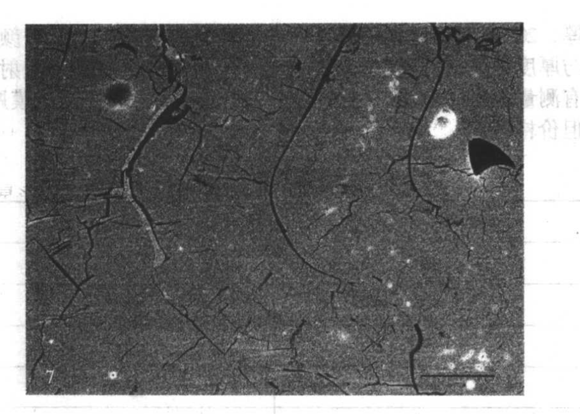


图 10.6-16 CP 抛光铝阳极氧化膜填充 Bi_2Te_3 的截面形貌 (50 000×)

图 10.6-17 为等离子喷涂 ZrO_2 涂层的 CP 抛光截面形貌像。图中涂层断面层间裂缝、气孔内无污染物，能准确测量气孔率。一般制备方法的试样，气孔及裂缝内可能有磨料污染，使微裂缝被掩盖，观察不到微裂缝的实际分布特点，测量气孔率也会产生较大误差。




图 10.6-17　CP 抛光等离子喷涂 ZrO_2 涂层的截面形貌（2 000×）

2.2.4　标样制备方法

电子探针定量分析是一种物理方法，分析过程中需有标样进行对比，然后进行定量修正计算。即使无标样定量分析一般也是以标样为基础，建立所有标样的数据库，分析时不用每次测量标样数据，但要定期用标准样品校准。标样的制备与块状分析试样的制备方法基本相同，但要按照"电子探针分析标样通用技术条件"国家标准的要求制备。标样要求微米量级范围内成分均匀，有准确的成分定值；物理和化学性能稳定；在真空中电子束轰击下稳定；颗粒直径不小于 0.2 mm；要根据"电子探针分析标样通用技术条件"测定均匀性和稳定性，要满足均匀性判别指数（HI）和稳定性判别指数（SI）的要求。

2.2.5　蒸镀导电膜

对不导电的试样，例如陶瓷、玻璃、有机物等，在电子探针的图像观察、成分分析时，会产生放电、电子束漂移、表面热损伤等现象。使分析点无法定位、图像无法聚焦。大电子束流时，例如 10^{-6} A，有些试样电子束轰击点会起泡、熔融。为了使试样表面具有导电性，必须在试样表面蒸镀一层金或者碳等导电膜，镀膜后应尽快分析，避免表面污染和导电膜脱落。

一般形貌观察时，蒸镀小于 10 nm 厚的金导电膜。金导电膜具有导电性好、二次电子发射率高、在空气中不氧化、熔点低，膜厚易控制等优点，可以拍摄到质量好的照片。

用场发射扫描电镜观察图像时，蒸镀导电膜有特殊要求。场发射扫描电镜分辨率高，可以拍摄几十万倍的照片，大量图像都大于 50 000 倍，所观察的显微结构细节多为纳米量级。金导电膜的颗粒相对比较大，如果金膜较厚，金粒子容易聚集成岛状结构，在 20 000 倍以上观察图像时就会观察到金颗粒假象，同时也会覆盖试样表面的微细结构。图 10.6-18 为陶瓷试样表面金导电膜稍厚时，在 20 000 倍下观察到的金岛状结构，图中的颗粒为金颗粒，微裂缝是金膜开裂。镀金膜试样放置时间长会产生金粒子聚集现象，图 10.6-19 为在硅片表面蒸镀约 20 nmAu 膜，放置 6 个月后 Au 的聚集花样。

图 10.6-20 为 TiO_2 纳米涂层用 JFC—1600 离子溅射仪溅射 40 s 后，形成的 Pt 导电膜假象，溅射试样与 Pt 电极的距离为 30 mm，电流为 30 mA。实际的 TiO_2 纳米涂层的表面纳米结构如图 10.6-21。不同试样蒸镀条件不同，即使同样蒸镀条件，有些试样会形成明显的镀膜材料假象，有些试样不产生镀膜假象。表面光滑的试样，例如玻璃试样，或者大晶粒陶瓷断口试样镀膜后，表面容易观察到岛状结构，这类试样蒸镀时间要尽量短。表面粗糙的试样、多孔试样，例如羟基磷灰石试样，多孔陶瓷材料，镀膜后不容易产生镀膜假象。


图 10.6-18　镀金膜岛状结构　（20 000×）



图 10.6-19　Si 片上金薄膜原子聚集花样　（300×）

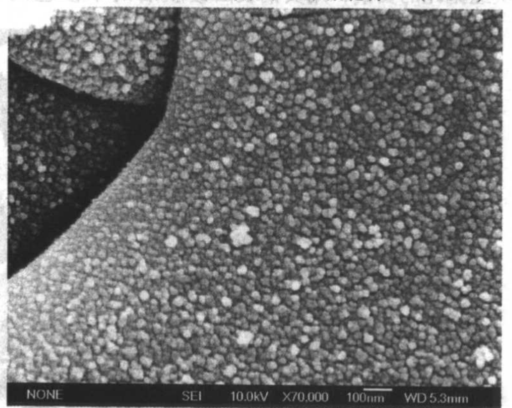


图 10.6-20　纳米涂层蒸镀 40s 的 Pt 颗粒　（70 000×）

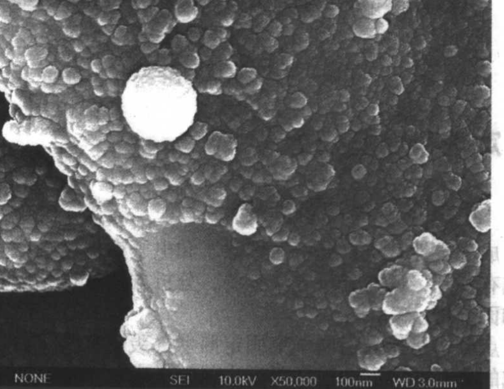


图 10.6-21　TiO_2 纳米涂层　（50 000×）



镀膜材料要根据试样材料、分析目的和放大倍率选择。一般在一万倍以下观察图像时，可以蒸镀几纳米厚的金膜，高倍图像观察时，应该蒸镀几纳米厚的难熔金属 Pt 或者 Pt-Pd 合金。为了获得均匀的导电膜，有时蒸镀双导电膜，即先蒸镀 C 膜，再蒸镀一层 Pt 膜，每种膜厚一般为 10 nm 左右。蒸镀金属膜通常用离子溅射仪，也可以用真空镀膜仪。离子溅射镀膜方法的优点：①使用方便；②镀膜速度快，一般只需要几分钟；③镀膜层均匀、耗材少；④镀膜材料可以进入多孔材料的孔内，能改善试样的导电性。

离子溅射仪只用机械泵抽真空，在低真空系统中的气体，在阳极和阴极之间的强电场作用下电离成正离子和电子，正离子飞向金、白金等镀膜靶材料（阴极），电子飞向试样（阳极），该过程使电极间形成辉光放电。当具有一定动量的正离子撞击镀膜靶材料时，将镀膜材料表面的原子逐出，逐出的镀膜材料原子沉积在试样上形成一定厚度的镀膜层。镀膜层厚度由镀膜材料、离子溅射仪电流、阴极与阳极之间的距离及离子贱射时间等决定。

不导电试样的成分定性、定量分析时，必须蒸镀碳导电膜。碳为超轻元素，对所分析元素的 X 射线吸收小、没有干扰峰、对定量分析结果影响小。蒸镀碳用真空镀膜仪，镀膜要均匀（试样旋转），厚度控制在 20 nm 左右，电子探针定量分析方法的国家标准中都规定试样镀碳膜厚度为 20 nm。为了保证试样与标样镀膜厚度相同，标样和试样最好同时蒸镀。真空镀膜仪在蒸镀过程中会产生 1 000 ~ 2 000℃的高温，而试样距蒸发源约为 10 ~ 15 cm 左右。对熔点低的有机物试样、生物试样及镶嵌材料等，会受到热的影响，要尽量增加试样与碳发热点的距离，或者缩短蒸镀时间，长时间镀膜不但温升影响试样，而且镀膜厚度增加会影响定量分析结果。为了控制镀碳膜的厚度，最简单的方法是在镀膜试样的附近放一块经抛光的黄铜，用黄铜表面镀膜后的干涉色判断膜厚，20 nm 厚碳膜在黄铜表面的干涉色为蓝紫色。干涉颜色与厚度的关系见表 10.6-2。有的真空镀膜仪或者离子溅射仪有测量膜厚的附件，例如用石英振动频率的改变测定膜厚，但价格较贵。

表 10.6-2　黄铜表面碳膜厚度与干涉色

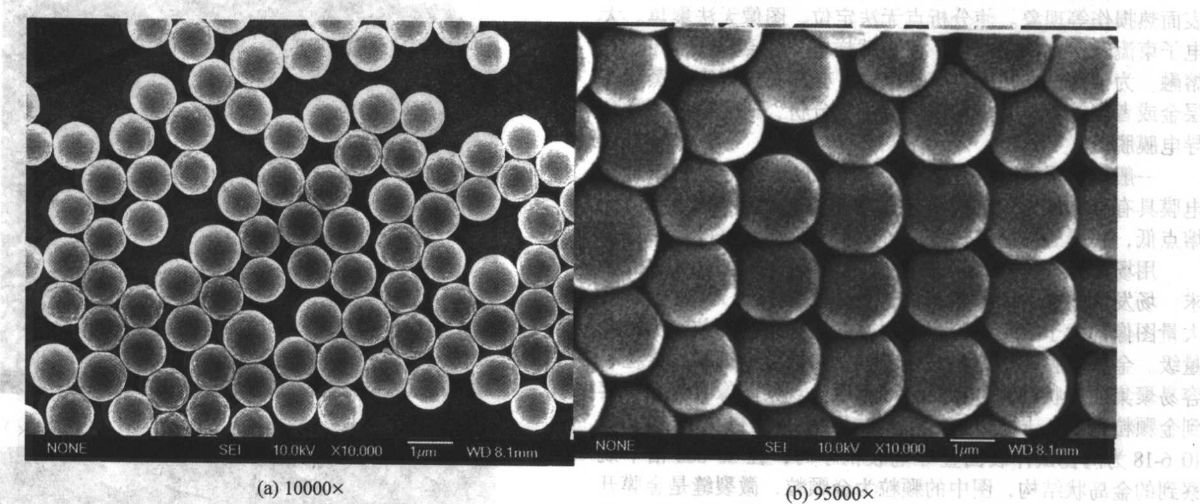
碳膜厚度/nm	干涉色
15	橙
20	蓝紫
25	篮
30	蓝绿
35	黄绿
40	浅绿
45	金黄

2.2.6 避免试样荷电现象的其他方法

不导电试样或者导电性差的试样，在常规分析条件下，为了克服放电现象，除了试样镀膜外，还可以通过如下方法减小或者避免放电现象：①降低加速电压；②加快扫描速度；③减小束流；④倾斜试样；⑤改善试样表面与样品座的接触；⑥用背散射电子观察图像；⑦减小试样尺寸；⑧降低仪器真空度，例如用低真空 SEM。上述方法可以同时采用，也可以单独采用，要根据试样荷电程度选择。

对粉体试样形貌观察时，粉体要非常薄，不能有粉体堆积，否则会产生局部放电现象。

图 10.6-22 为有机球粉体的二次电子像，可以看出，每个球都不重叠，在 95 000 倍下观察也不产生放电现象（b）。用这种图像非常容易通过软件计算粉体的平均直径。



(a) 10000×　(b) 95000×

图 10.6-22　有机球粉体的二次电子像

3　定性和定量分析

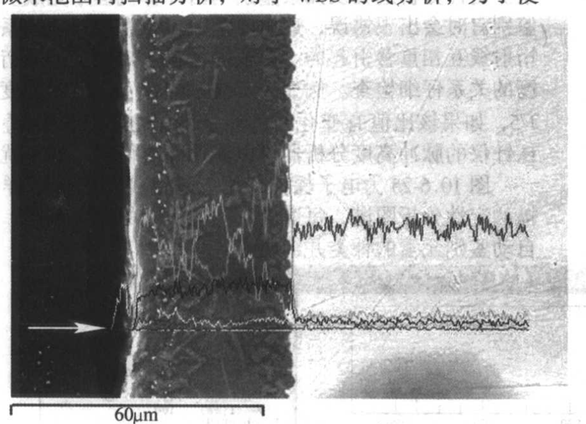
3.1　定性和定量分析区域

成分定性、定量分析区域除了和电子束加速电压、试样组成有关外，还与分析方法有关，分析方法有点分析、线分析和面分析。

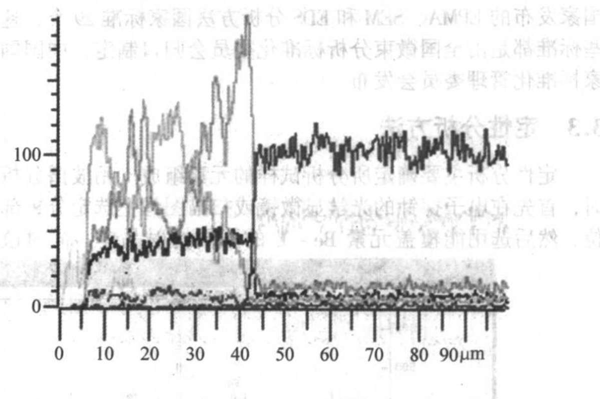
点分析是指入射电子束固定照射（轰击）试样表面所选区域的分析。本方法也适用于入射电子束对试样表面一个很小区域进行快速扫描的方法。最大电子束尺寸或者电子束扫描范围，可以通过扩大分析区域时的相对 X 射线强度不发生变化来确定。点分析区域一般为几立方微米到几十立方微米范围。该方法用于显微结构的定性或定量分析，例如，对材料固定点、晶界、夹杂、析出相、沉淀物、奇异相及非化学计量材料的组成研究等。

线分析是电子束沿试样表面一条线逐点进行的分析。线分析的各分析点等距并具有相同的电子探针驻留时间。电子束沿一条分析线进行扫描（或试样台移动）时，能获得元素含量变化的线分布曲线。如果和试样形貌像（二次电子像或背散射电子像）对照分析，能直观地获得元素在不同相或区域内的线分布。图 10.6-23a 为陶瓷釉与基体界面背散射电子像与元素线扫描曲线重叠的照片，可以清楚地看出陶瓷釉层

中元素分布的不均匀性，图中箭头指向扫描线，图 10.6-23b 为单独显示扫描线的元素变化规律。对电子束扫描，EDS 可在几百微米范围内扫描分析，对于 WDS 的线分析，为了使电子束在试样上的扫描范围保持在罗兰圆上，线扫描范围通常小于 100 μm。对于移动试样台的线分析范围，是由试样台的移动范围决定，试样台的移动范围一般为几十毫米。



(a) 线分布与背散射电子像重叠



(b) 元素的线分布

图 10.6-23　元素线分析曲线

线扫描可以用照相纪录、直接打印或计算机作图。线高度代表元素含量，不同点的同种元素在相同条件下可以定性比较含量变化。因为不同元素产生的 X 射线产额不同，所以元素之间的峰高不能进行元素含量的比较。即使元素含量没有变化，沿扫描线的元素分布通常也不是一条直线，这是由于 X 射线计数统计涨落引起的。低含量元素的线扫描需注意假象，试样不平、气孔、腐蚀试样的晶界均会产生元素线分布变化。线扫描越过相界或者扩散层（例如纤维表面）时的线上升或者下降斜率较小时，不能确定是元素成分的变化，扫描线上升或者下降的时间常数也会引起线的斜率变化。

用能谱仪或波谱仪输出的特征 X 射线信号强度（计数率），来调制显示器上电子束扫描试样对应的像素点的亮度所形成的图像，称面分布像。面分析是用元素面分布像观察元素在分析区域内的分布。研究材料中杂质、相的分布和元素偏析常用此方法。对于电子束扫描，WDS 的面分析范围小于 100 μm × 100 μm，EDS 面分析范围一般没有限制，但电子束扫描范围太大，例如在几十倍放大倍率扫描时，均匀的元素面分布会由于电子束入射角的变化而变得不均匀。如果移动试样台进行面分析，WDS 和 EDS 的扫描范围没有限制，典型的电子探针最大分析范围可达 90 mm × 90 mm。

观察试样表面元素分布时，元素含量高的区域，显示的白点多、亮度高，但本底噪声也会产生少量白点，无法和低含量元素区分。新型电子探针和能谱仪的元素面分布像可用彩色显示，不同含量用不同颜色表示，灵敏度高于黑白图像显示。对低含量元素无法显示元素面分布特征，元素面分布一般与相同部位的形貌像对照分析。由于元素面分布灵敏度低，面扫描往往采用大探针电流、长时间采集。对于轻元素，如果探针电流小、采集时间短，特征 X 射线信号很弱，将无法显示元素面分布。

图 10.6-24 为电子探针仪分析 Ti 合金复合材料中各元素的面分布图，图中包括 C、Y、Ti、B 元素的面分布像及背散射电子像（黑白图像）。

图中显示了 Ti、TiB、TiC、Y_2O_3 等相的形状和分布。C 和 B 元素虽然是超轻元素，X 射线荧光产额非常低、每个像素点在面扫描时停留时间又很短（例如 5 ms），但已经非常清楚地观察到 C 和 B 元素的分布规律。这说明波谱仪的灵敏度已经达到了很高的水平。图中每个元素的不同颜色表示不同含量，图中还显示了每种元素不同含量（不同颜色）的面积百分数。

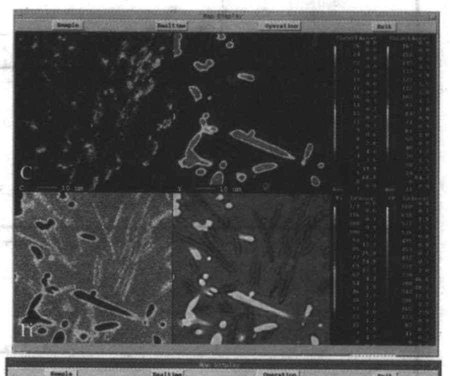




图 10.6-24　Ti 合金复合材料中 C、Y、Ti、B 元素的面分布像及背散射电子像

上述三种分析方法用途不同，检测灵敏度也不同，定点分析灵敏度最高，面扫描分析灵敏度最低，但面分布图比较直观，要根据试样特点及分析目的合理选择分析方法。

3.2　标准分析方法

标准分析方法是技术发展的总结，是保证分析准确度所必须的技术文件，有国际标准、国家标准、行业标准、地方标准等。计量认证（CMA）、实验室认可（CNAL）及 ISO9000 等认证时，首先检查标准样品及标准分析方法。检测、分析的项目，必须有相应的标准检测方法。要根据标准方法进行分析，要采用有效的国家标准。标准方法使用的有效期一般为 5 年，超过 5 年的标准方法应检查是否已重新修订，是否继续有效。选用标准的顺序：国际、国家、行业、地方标

准。无上述标准可选用有知名度的技术组织或有关科技文献，或杂志上发表的方法并经实验室主管确认。使用非标准方法时应征得委托方同意，并形成文件。截止 2004 年底，国家发布的 EPMA、SEM 和 EDS 分析方法国家标准 29 个，这些标准都是由全国微束分析标准化委员会归口制定，中国国家标准化管理委员会发布。

3.3　定性分析方法

定性分析主要确定所分析试样的元素组成。用波谱分析时，首先在电子探针的光学显微镜或扫描图像上选定分析部位，然后选用能覆盖元素 Be～U 的不同衍射晶体，同时改变谱仪晶体的 L 值，记录不同 L 的 X 射线强度变化，根据式（10.6-4），可确定特征 X 射线波长，即确定所分析的元素。定性分析过程及元素鉴别均由计算机程序完成。计算机鉴别有时会出现错误，这主要是因为元素的不同线系或高次衍射线互相重叠引起的。要根据材料学知识及不同衍射线强度的关系仔细检查。例如，K 线系的 K_β 与 K_α 的强度比约为 1/5，如果该比值有变化，可能是元素之间的峰重叠。电子探针仪的脉冲高度分析器可以滤掉高次衍射线的干扰。

图 10.6-25 为电子探针仪用五道谱仪对玻璃试样同时扫描的定性分析图谱，每道谱仪扫描不同的元素范围，计算机自动鉴别元素的种类并给出半定量结果。

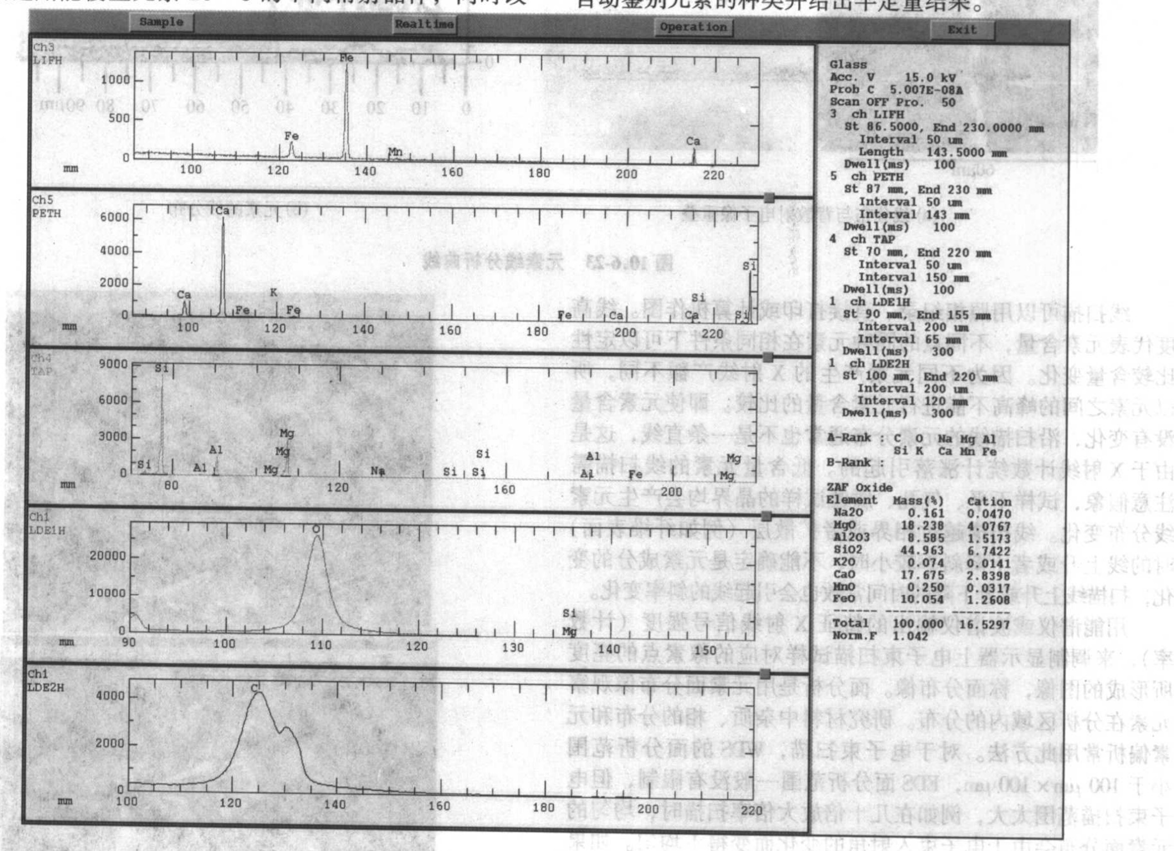


图 10.6-25　LiF、PET、TAP、LDE1、LDE2 晶体定性扫描图谱

能谱的定性分析速度快，几十秒就能完成图谱采集。但由于能谱的分辨率低，谱峰重叠严重，原子序数高于 P 元素的 X 射线还会产生逃逸峰。当能量为 E_0 的 X 射线光子入射到硅探测器后，会产生 Si K 电离，并产生 Si K_α X 射线，产生 Si K_α 线能量需 1.74 keV，如果该峰不被吸收，直接逸出硅探测器，则入射能量 E_0 减少了 1.74 keV，在图谱中会出现一个能量为 $E_0-1.74$ keV 的伪峰，称逃逸峰。只有入射 X 射线光子能量大于硅的 K 吸收边（1.838 keV）时，才会产生逃逸峰。图 10.6-26 为 TiX 射线入射到能谱 Si 探测器，产生 SiX 射线直接逸出硅探测器后，TiX 射线剩余能量（4.51 keV－1.74 keV＝2.77 keV）形成逃逸峰的示意图。图

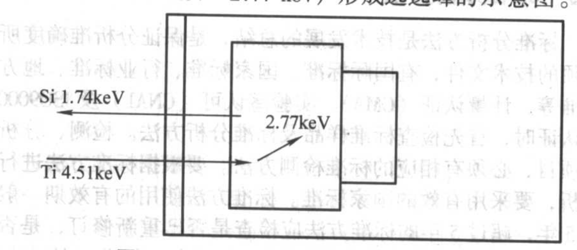


图 10.6-26　TiX 射线形成逃逸峰的示意图

10.6-27 为能谱谱图产生的逃逸峰。

逃逸峰与母峰相对幅度从 P 的 1.8%-ZnK 线的 0.01% 左右。当比主峰能量小 1.740 keV 出现无名峰时，要考虑逃逸峰的可能性。有的能谱仪有谱重构功能，它根据定性分析的结果重构一个理论谱峰拟合曲线，根据实测峰与理论峰拟合曲线的一致性，可以帮助判断重叠峰和逃逸峰。

3.4　定量修正方法

3.4.1　检量线法

检量线法也称灵敏度曲线法，主要用于低含量元素的分析，例如碳钢和低合金钢中碳的定量分析。该方法是根据元素在低含量范围内，元素的特征 X 射线强度与元素含量接近线性关系的规律。一般选用五块以上的标样，标样基体元素与待测试样元素要非常接近。测量钢和低合金钢中碳含量的标样已有国家标准，含碳量由高到低。首先测量不同标样中碳的 X 射线强度 K 与含碳量 C 之间的关系，作碳的 K～C 曲线，如图 10.6-28 所示，然后测量试样中碳的 X 射线强度，根据 X 射线强度可从图中查出试样中含碳量。

该方法的具体测量过程，见“碳钢和低合金钢中碳的电子探针的定量分析方法”国家标准。

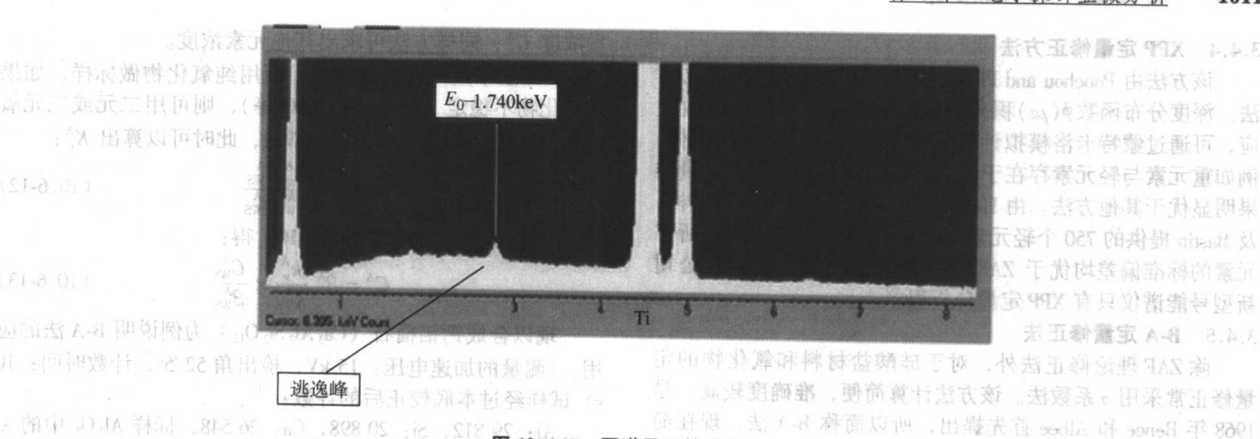


图 10.6-27 图谱显示的逃逸峰

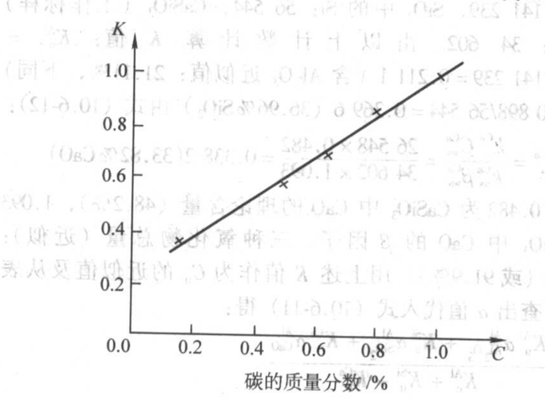


图 10.6-28 碳的 $K\sim C$ 曲线

3.4.2 ZAF 定量修正方法

ZAF 定量修正方法是最常用的一种理论修正法，一般电子探针或能谱都有 ZAF 定量分析程序，下面简单说明修正的起因。

试样中 A 元素特征 X 射线的强度（脉冲计数）I_A 与试样中单位体积内的 A 元素的原子数，即和 A 元素的含量应该成比例，所以只要在相同条件下（如加速电压、探针电流等相同），测出试样中 A 元素的 X 射线强度 I_A 与纯 A 元素（标样）的 X 射线强度 $I_{(A)}$ 之比：$K_A=I_A/I_{(A)}$，应该等于元素的浓度 C_A：

$$K_A=I_A/I_{(A)}=C_A$$

但在一般情况下，K_A 并不等于 C_A，有时要偏离 20%以上。这是由于入射电子进入试样后，要受到试样原子的散射；电子束激发试样而产生的原生 X 射线射出试样时，要受到试样的吸收；不同元素发射的 X 射线（连续 X 射线和特征 X 射线）还会使被分析元素产生荧光 X 射线。这一系列过程都随试样和标样的组成而变化，所以 K_A 与 C_A 在许多情况下不成简单的线性关系。要从实测的 X 射线强度比 K_A 求得 C_A，必须进行如下三方面的修正：

1）原子序数效应的修正　由于试样的平均原子序数和标样的原子序数不同，入射电子在受到试样和标样的减速过程中，由卢瑟福散射而重新射出试样和标样的电子数及电子被减速（阻碍）的程度均不同，即进入试样中激发 X 射线的电子数不同。对于原子序数不同造成的这种影响进行修正，称为原子序数效应的修正。一般说来，平均原子序数大，则进入试样的深度小，而背射电子的数目多。

2）吸收效应的修正　从试样内部产生的 X 射线射出表面时，要受到试样本身的吸收，由于标样和试样所组成的元素种类和含量不同，因此对 X 射线的吸收程度也不同，必须加以修正，这项修正称为吸收修正，在定量分析中这是一项主要修正。

3）荧光效应的修正　入射电子射入试样后，会产生不同元素的特征 X 射线和连续 X 射线。当其波长比被分析元素（如 A 元素）特征 X 射线短时，会激发出 A 元素的二次 X 射线，即荧光 X 射线。由于荧光 X 射线和特征 X 射线波长相同，检测时无法区别，故定量分析时必须扣除荧光 X 射线强度，这种修正称为荧光效应的修正。

上述三种修正总称为 ZAF 修正，C_A 和 K_A 的关系为：

$$C_A=K_A ZAF=K_A\left[\frac{R_{(A)}S_A}{R_A S_{(A)}}\right]\times\frac{f_{(A)}(\chi_A)}{f_n(\chi_n)}\times\frac{1}{1+\sum_B^n\left(\frac{I_A^f}{I_A^p}\right)_r}=K_A(ZAF) \tag{10.6-6}$$

式中，$Z=\left[\frac{R_{(A)}S_A}{R_A S_{(A)}}\right]$ 为原子序数修正因子；$A=\frac{f_{(A)}(\chi_A)}{f_n(\chi_n)}$ 为吸收修正因子；$F=\frac{1}{1+\sum_B^n\left(\frac{I_A^f}{I_A^p}\right)_r}$ 为荧光修正因子；$R_{(A)}$ 为标样的背散射因子；R_A 为试样的背散射因子；S_A 为试样阻止本领；$S_{(A)}$ 为纯 A 标样阻止本领；I_A^p 为试样中 A 元素的一次 X 射线强度；I_A^f 为 B 元素的特征 X 射线激发 A 元素的荧光 X 射线强度；$f_{(A)}(\chi_A)=F_{(A)}(\chi_A)/F_{(A)}(0)=F_{(A)}(\chi_A)$，$F_{(A)}(0)$ 与 $F_{(A)}(\chi_A)$ 均为 Φ_A 的拉普斯变换式。

目前认为这是理论修正的可靠方法，对中等原子序数的元素定量的相对误差为（1－3）%，对超轻元素的定量结果不够理想。

3.4.3 $\phi(\rho z)$ 方法

$\phi(\rho z)$ 是一个 X 射线深度分布函数，它表示试样某一质量深度 ρz 处一个薄层 $d(\rho z)$ 发射的 X 射线强度，与在空间中孤立存在的同一厚度的相同材料中发射的 X 射线强度之比值。在分析低原子序数（$Z<11$）的元素时，用 $\phi(\rho z)$ 曲线进行修正计算比用 ZAF 修正方法结果准确。ZAF 修正方程在推导过程中对低原子元素引进了许多假设和近似，对低原子序数的元素会产生较大的影响，因为低原子序数元素发射的特征 X 射线强度低，吸收严重，只有靠近试样表面产生的 X 射线才能被探测到，如果靠近试样表面的分布函数不准确，会使定量结果产生较大误差。$\phi(\rho z)$ 函数通常是以简单的分析函数，例如双抛物线（Pouchou and Pichoir）、高斯曲线（Packwood & Brown）、双高斯曲线（Merlet）等方法获得。

精确的 $\phi(\rho z)$ 函数的形状，可以用示踪实验数据或者蒙特卡罗理论模拟数据计算获得。$\phi(\rho z)$ 是吸收修正和原子序数修正的综合表达式。波谱和能谱定量分析程序中一般都有 $\phi(\rho z)$ 方法。

3.4.4 XPP 定量修正方法

该方法由 Pouchou and Pichoir 提出，是一种改进的 PRZ 方法。深度分布函数$\phi(\rho z)$积分表达式包含原子序数和吸收效应，可通过蒙特卡洛模拟计算。该方法对吸收严重的试样，例如重元素与轻元素存在于同一试样的定量分析时，定量结果明显优于其他方法。由 Heinrich 提供的 1 400 个合金试样，及 Bastin 提供的 750 个轻元素试样进行定量结果表明，所有元素的标准偏差均优于 ZAF 及一般 PRZ 方法，所以某公司新型号能谱仪只有 XPP 定量分析程序。

3.4.5 B-A 定量修正法

除 ZAF 理论修正法外，对于硅酸盐材料和氧化物的定量修正常采用α系数法。该方法计算简便，准确度较高，是 1968 年 Bence 和 Albee 首先提出，所以简称 B-A 法，现在简单介绍一下本方法的使用。

在一个二元氧化物 AO-BO 系统中，一个氧化物的浓度与测量的特征 X 射线强度之间有如下经验公式：

$$C_{AB}^{A}/K_{AB}^{A}=\alpha_{AB}^{A}+(1-\alpha_{AB}^{A})C_{AB}^{A} \qquad (10.6\text{-}7)$$

式中，C_{AB}^{A}是 AO-BO 二元氧化物中氧化物 AO 相对于纯氧化物 AO 的浓度，K_{AB}^{A}是二元氧化物中 A 元素 X 射线强度相对于纯氧化物 AO 中同名特征 X 射线强度之比，α_{AB}^{A}称为 A 元素的修正因子，即α因子，可由式（10.6-7）中$C_{AB}^{A}\to 0$时求出：

$$\alpha_{AB}^{A}=C_{AB}^{A}/K_{AB}^{A} \qquad (10.6\text{-}8)$$

α在加速电压和检出角一定时为一个常数。目前常用硅酸盐和氧化物中的α因子都已测定，只要查出α_{AB}^{A}，就可用测量的K_{AB}^{A}值由式（10.6-8）求出C_{AB}^{A}。

$$C_{AB}^{A}=\alpha_{AB}^{A}K_{AB}^{A} \qquad (10.6\text{-}9)$$

式（10.6-9）中$\alpha_{AB}^{A}=1$时，$C_{AB}^{A}=K_{AB}^{A}$；$\alpha<1$时，表明荧光效应强；$\alpha_{AB}^{A}>1$时，表明吸收效应强。同样，对于多组元系统中，未知试样u和 A 元素氧化物浓度可由下式求出：

$$C_{u}^{A}=\beta_{u}^{A}K_{u}^{A} \qquad (10.6\text{-}10)$$

K_{u}^{A}为未知试样中 A 元素相对于纯 A 氧化物中同名特征 X 射线强度比$\left(\frac{k_{u}^{A}}{k_{AO}^{A}}\right)$，由下式确定：

$$\beta_{u}^{A}=\frac{C_{u}^{A}\alpha_{AO}^{A}+C_{u}^{B}\alpha_{BO}^{A}+\cdots C_{u}^{N}\cdot\alpha_{NO}^{A}}{C_{u}^{A}+C_{u}^{B}+\cdots C_{u}^{N}} \qquad (10.6\text{-}11)$$

式中，α_{AO}^{A}、α_{BO}^{A}……α_{NO}^{A}分别为 A 氧化物、B 氧化物……N 氧化物对 A 元素的α因子。由式（10.6-10）计算C_{u}^{A}的过程如下：

首先用测得的K_{u}^{A}、K_{u}^{B}……K_{u}^{N}及查得的相应α值代入（10.6-11）式求出β_{u}^{A}，然后将K_{u}^{A}和β_{u}^{A}代入式（10.6-10）即可求出C_{u}^{A}的一级近似值，同样方法可求出C_{u}^{B}、C_{u}^{C}……C_{u}^{N}的一级近似值。再把一级近似值C_{u}^{A}、C_{u}^{B}……C_{u}^{N}代入式（10.6-11）求出的β_{u}^{A}代入式（10.6-10），得到C_{u}^{A}的二级近似值。重复上述过程直到C_{u}^{A}收敛到一个确定值，即为 A 元素浓度C_{u}^{A}，同样方法可求出其他元素浓度。

B-A 法不用纯元素做标样，而用纯氧化物做标样，如果纯氧化物不稳定（如Na_2O、CaO 等），则可用二元或三元氧化物作标样，称为工作标样（WS），此时可以算出K_{u}^{A}：

$$K_{u}^{A}=\frac{k_{u}^{A}C_{WS}^{A}}{k_{WS}^{A}\beta_{WS}^{A}} \qquad (10.6\text{-}12)$$

将式（10.6-12）代入式（10.6-10）得：

$$C_{u}^{A}=\beta_{u}^{A}\frac{k_{u}^{A}}{k_{WS}^{A}}\times\frac{C_{WS}^{A}}{\beta_{WS}^{A}} \qquad (10.6\text{-}13)$$

现以合成钙铝榴石（$Ca_3Al_2Si_3O_{12}$）为例说明 B-A 法的应用。（测量的加速电压：15 kV，检出角 52.5°，计数时间：10 s）试样经过本底校正后的计数：

Al：29 812，Si：20 898，Ca：26 548，标样Al_2O_3中的 Al 计数：141 239，SiO_2中的 Si：56 544，$CaSiO_3$（工作标样）中 Ca：34 602。由以上计数计算K值：$K_{u}^{Al}=29\,182/141\,239=0.211\,1$（含$Al_2O_3$近似值：21.11%，下同）$K_{u}^{Si}=20\,898/56\,544=0.369\,6$（36.96%$SiO_2$）由式（10.6-12）：

$$K_{u}^{Ca}=\frac{k_{u}^{Ca}C_{ws}^{Ca}}{k_{ws}^{Ca}\beta_{ws}^{Ca}}=\frac{26\,548\times0.482}{34\,602\times1.093}=0.338\,2(33.82\%\,CaO)$$

式中，0.482 为$CaSiO_3$中 CaO 的理论含量（48.2%），1.093 为$CaSiO_3$中 CaO 的β因子。三种氧化物总量（近似）：0.9190（或 91.9%）。用上述K值作为C_u的近似值及从表 10.6-3 查出α值代入式（10.6-11）得：

$$\beta_{u}^{Al}=\frac{K_{u}^{Al}\alpha_{Al_2O_3}^{Al}+K_{u}^{Si}\alpha_{SiO_2}^{Al}+K_{u}^{Ca}\alpha_{CaO}^{Al}}{K_{u}^{Al}+K_{u}^{Si}+K_{u}^{Ca}}$$

$$=\frac{0.211\,1\times1.000+0.369\times1.013+0.338\,3\times1.180}{0.211\,1+0.369\,6+0.338\,3}=1.071\,5$$

同样可得$\beta_{u}^{Si}=1.087\,2$；$\beta_{u}^{Ca}=1.097\,9$。将β值代入式（10.6-9）得C_u的一级似值：

$C_{u}^{Al}=0.211\,1\times1.071\,5=0.226\,2$（或 22.62%）

$C_{u}^{Si}=0.369\,6\times1.087\,2=0.401\,8$（或 40.18%）

$C_{u}^{Ca}=0.338\,3\times1.097\,9=0.371\,4$（或 37.14%）

总含量：0.999 4（99.94%）

再用C_u的一级近似值代入式（10.6-11）求出β值，然后将求出的β值代入式（10.6-10）得出C_u的二级近似值：（右边数据为实际含量）

	实际含量
$C_{u}^{Al}=0.211\,1\times1.072\,1=0.226\,3$（或 22.63%）	22.63%
$C_{u}^{Si}=0.369\,6\times1.086\,2=0.401\,5$（或 40.15%）	40.02%
$C_{u}^{Ca}=0.338\,3\times1.097\,5=0.371\,43$（或 37.14%）	37.35%
总量：0.999 1（或 99.91%）	100.00%

上面只作了二次计算就已接近理论含量，如用计算机进行多次迭代计算可以获得更满意的结果。常用的α因子见表 10.6-3。

表 10.6-3　α因子

辐射	氧化物										
	H_2O	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Cr_2O_3	MnO	FeO
Na	1.7_5	1.000	1.18	1.2_3	1.27	1.4_8	1.6_9	1.9_0	2.2_4	2.3_9	2.5_4
Mg	1.49	1.9	1.000	1.021	1.116	1.1_3	1.2_2	1.3_5	1.5_1	1.5_9	1.6_7
Al	1.47	1.53	1.62_5	1.000	1.013	1.08	1.18	1.2_3	1.2_8	1.31	1.3_7
Si	1.2_0	1.260	1.29_0	1.338	1.000	0.98	1.026	1.041	1.10	1.105	1.189
K	1.1_8	1.15	1.17	1.18_0	1.20_0	1.000	0.9_8	0.9_4	0.9_6	0.9_5	0.9_7
Ca	1.1_3	1.1_2	1.1_3	1.11_1	1.18_0	1.21	1.000	0.8_5	0.8_9	0.8_6	0.90_3
Ti	1.1_6	1.11	1.1_4	1.15	1.16_1	1.14	1.16_5	1.000	0.8_4	0.8_2	0.91_2
Cr	1.2_0	1.14	1.1_6	1.16	1.1_7	1.1_1	1.1_3	1.1_1	1.000	0.9_2	0.8_0
Mn	1.2_8	1.20	1.21	1.21	1.24	1.1_3	1.1_6	1.1_4	1.0_4	1.000	0.98
Fe	1.25	1.1_5	1.1_6	1.1_5	1.165	1.1_2	1.15	1.1_2	1.0_6	1.000	1.000

注：最后一位较小的数字表示可靠性较差。



3.5　无标样定量分析

无标样定量分析方法是 EDS 常采用的一种方法。对不平试样、粉体试样及要求不太高的定量分析中发挥了重要作用，已经得到了广泛应用。无标样定量分析有两种方法：

1）纯理论计算，如 Monte Carlo 方法，分析结果还不够理想，有些实际问题尚待解决；

2）数据库方法，先将所有标样的测量数据存入数据库，定量分析时用特定标样进行校正，这实际是一种有标样分析，不是真正的无标样定量，现在大部分厂家的能谱都有数据库，以便进行无标样定量分析。许多情况下，归一化的无标样定量结果可以接受，但要得到准确的定量分析结果，必须正确选用标样定量，WDS 一般很少用无标样进行定量分析，必须用标样分析才能得到准确的分析结果。

3.6　超轻元素定量分析

原子序数 Z 小于 10 的元素称为超轻元素，即 Be、B、C、N、O 和 F 元素。由于这些元素的固有特点，定量分析结果的准确度较差。无论理论上还是实际测量中、修正计算过程等都有许多问题没解决，主要问题如下：

1）特征 X 射线波长长，$\lambda > 1.5$ nm，能量低，$E < 1$ keV；

特征 X 射线荧光产额 ω（原子内壳层电离过程中产生特征 X 射线的概率）小。一般情况下，随着原子序数的减小，特征 X 射线的荧光产额也减小，但俄歇电子产生的几率增加。特征 X 射线的荧光产额 ω_k 与俄歇电子产额 α_k 关系为：$\omega_k + \alpha_k = 1$。

例如，Al（$Z = 13$）：$\omega_k \approx 0.04$，$\alpha_k \approx 0.96$；C（$Z = 6$）：$\omega_k \approx 0.001$，$\alpha_k \approx 0.999$；

2）核外电子为两层，外层电子参与 K 跃迁；

3）临界激发电压低，用 15 - 20 kV 分析时，Fe 的过压比 $U = V_0 / V_c = 2 \sim 3$，而对 B 和 C 元素为 50 ~ 100，远超过最优的过压比。

由于以上特点，产生影响定量结果的如下问题：①X 射线计数率低；②试样表面污染对定量结果影响较大；③谱线干扰严重；④产生化学位移（峰位移）。

另外，ZAF 定量修正模型引入的近似和简化，对超轻元素定量结果影响很大。超轻元素的深度分布函数、质量吸收系数还缺少数据，不同来源的数据相差较大。所以对超轻元素的定量还有许多问题尚待解决，例如，改进仪器性能以提高测量准确度、测出准确的深度分布函数、完善定量修正公式等。

当分析氧化物矿物、玻璃、氧化物陶瓷试样时，为了减小氧的分析误差，一般不实际测量氧，而是根据测得的其他元素按化学计量计算出氧的化合物含量，称化学计量法。这是一种氧化物分析程序，应用非常广泛。

对某些超轻元素的分析，可以用相同或者相近成分的标样定量，例如 SiC 中 C 用 SiC 标样测量可以取得较好的结果。

3.7　不稳定试样的分析

在 EPMA、SEM-EDS 分析过程中，由于电子束对试样的连续轰击，试样中某些元素（例如 Na、K、Ag 等）的含量会随电子束轰击时间而发生变化；有些试样的分析区会溶化、开裂、龟裂、变黑、起泡、相变、析晶及晶格破坏等损伤，通常称这类试样为不稳定试样。

不稳定试样的种类十分广泛，例如含碱金属（主要为 K、Na）的玻璃、固体电解质（β-Al_2O_3、β''-Al_2O_3 和 Nasicon 等）、矿物（钾长石：$KAlSi_3O_8$、钠长石：$NaAlSi_3O_8$ 等）、卤化物、磷酸盐、沸石分子筛以及生物试样等均为不稳定试样。对这类试样进行定性、定量分析必须正确选择分析条件，特别是用束流大的 WDS 分析时，尤其要注意条件的选择，否则会出现错误的分析结果，形貌观察也会出现假象。对不稳定试样分析一般可采取如下措施：

1）较低的加速电压，例如 10 ~ 15 kV；

2）保证试样单位面积上具有较低的电子密度，可用大电子束直径或者小的探针电流来实现。电子束径可用 30 ~ 50 μm，或者用电子束扫描分析方法。探针电流通常小于 1×10^{-8} A；

3）用尽量短的测试时间，例如，WDS 测量时间可用 10 s，EDS 采谱时间可用 50 s；

4）如果可能，测试时连续移动试样，这种方法对均匀试样，如玻璃试样很容易实现；

5）WDS 元素测量过程中，优先测量可迁移离子组分（如 K、Na 等）。如果条件允许可在低温下测量，低温不但减小了离子电导，而且避免了沉积金属的蒸发。

为了观察分析过程中 X 射线强度随时间的变化，应对所测量的元素进行自动记录。如果在测量过程中，X 射线强度随时间变化较大，则必须改变测量条件，有些试样虽然采取多种措施，X 射线强度仍有较大变化，则必须用外推法求出时间为零时的 X 射线强度进行修正计算。通过上述方法对不稳定试样进行定量分析会得到较好的结果。关于玻璃的电子探针定量分析方法，已在 1994 年制定了 GB/T 15244—94“玻璃的电子探针定量分析方法”国家标准，2002 年进行了修订。表 10.6-4 为 EDS 在正确的分析条件下，对不稳定钠长石矿物的定量分析结果与化学分析的标准值的比较，误差均小于国家标准规定的误差。

表 10.6-4　不稳定钠长石矿物的 EDS 定量分析结果

元素	EDS 定量结果（质量分数）/%	化学分析结果（质量分数）/%
Na_2O	11.0	11.44
Al_2O_3	19.7	19.49
SiO_2	68.8	68.55
K_2O	0.2	0.25
CaO	0.2	0.21

3.8　差值分析法

定量分析时，如果试样中只有一个元素不测量或者不可测量，可以从 100% 减去可测量元素含量之和求出，这种方法称差值法。差值法可在如下几种情况下应用：

1）试样中含 H、He、Li 不可测量元素，例如玻璃中的 Li 元素、含水矿物中的水等都可以用差值法计算；

2）为了减小测量 B、C、N、O、F 等超轻元素的误差，而用差值法计算出试样中超轻元素的含量；

3）分析主元素中的微量元素时，为了减小死时间大对主元素的影响，不直接测量主元素，只用大电流测量微量元素，然后从 100% 减去微量元素算出主元素。例如合金钢中只测合金元素、纯度较高的 Au 中只测微量杂质元素等情况；

4）定量分析时只有一个元素无标样，可用差值法计算该元素。

ZAF、XPP 等定量分析程序中都可以选择差值法进行分析，现举例说明差值法的应用。

（1）玻璃中 Li_2O 的差值计算方法

对微晶玻璃进行 WDS 定性分析的加速电压 15 kV、探针电流 1×10^{-7} A、探针直径 50 μm，测得的主要元素有：O、

Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ti、Fe、As、Zr 等。用 ZAF 定量分析程序对 10 点进行了定量分析，10 点的平均值总量为 96%，这与 100%总量相差较远，认为这是微晶玻璃中加入了 Li_2O，而测量过程中无法测量 Li_2O 所致。如果将 Li_2O 作为差值计算，则 Li_2O 为 4%。为了在定量修正过程中使 Li_2O 参与其他元素的修正，将 Li_2O 4%代入 ZAF 修正程序中重新修正计算，得 Li_2O 为 4.23%，与化学分析值的 4.24%符合的很好，说明用差值法计算玻璃中 Li_2O 可以得到比较好的结果。表 10.6-5 列出了不同方法 Li_2O 分析结果。

表 10.6-5　玻璃的不同分析方法结果比较

元素	ZAF 质量浓度/%	差值计算浓度/%	化学分析值/%
Na_2O	0.41	0.42	0.41
MgO	0.46	0.46	0.47
Al_2O_3	22.53	22.51	22.37
SiO_2	65.77	65.44	65.41
P_2O_5	1.33	1.36	1.33
K_2O	0.30	0.30	0.29
CaO	0.02	0.02	0.02
TiO_2	2.04	2.01	2.06
Fe_2O_3	0.02	0.04	0.03
As_2O_3	1.09	1.08	1.18
ZrO_2	2.14	2.15	2.20
Li_2O	不考虑	4.23	4.24

(2) 差值法计算低合金钢中的 Fe 元素

低合金钢中 90%以上为 Fe，合金元素含量都较低。为了减小统计误差对微量元素定量结果的影响，通常采用大探针电流，但大探针电流使 Fe 的计数率过大，死时间明显影响分析准确度，如果用大探针电流只分析微量元素，把 Fe 作为差值法计算，则会提高定量分析的准确度。在一般情况下，测量 Fe 和合金元素的条件为：加速电压 20 kV，束流 2×10^{-8} A，电子束直径约 1 μm。用差值法计算 Fe 元素时，可以用大电流测量微量元素，加速电压为 20 kV，电子束直径约 1 μm，束流 2×10^{-6} A，电流大了 100 倍，使 Fe 和合金元素的定量结果准确度均得到了提高。表 10.6-6 中列出了直接测量 Fe 及用差值法测量 Fe 的 10 点平均值，为了比较也列出了化学分析结果。从分析结果可以看出，差值法明显提高了定量结果的准确度。

表 10.6-6　低合金钢中不同方法的元素定量分析结果比较

元素	测 Fe	差值法算 Fe	化学分析值
N	0.12	0.14	0.14
Mn	0.26	0.26	0.26
Si	0.06	0.06	0.07
Mo	0.42	0.43	0.49
Fe	96.99	99.16	余量
合计	97.85	100.00	—
分析条件	20 kV，2×10^{-8} A	20 kV，2×10^{-6} A	—

同样，测量 Au 中的杂质时，如果 Au 和杂质同时测量，统计涨落会使 Au 和杂质含量都会产生较大误差，用差值法计算 Au 含量会得到较好的结果。

氧化物矿物、氧化物、玻璃、含氧硅酸盐材料等必须用 ZAF-氧化物、B-A 法、XPP 化学计量法等氧化物程序。

4　实验条件的选择

电子探针的分析结果首先取决于仪器性能，此外，与实验条件、标样选择、试样制备方法以及定量修正方法等密切相关。

对于仪器本身的性能一般是无法改变的，如 X 射线检出角，仪器稳定性，谱仪和探测器的性能等。定量分析时仪器必须处于最佳状态，如束流稳定，电子束合轴良好等。实验条件的选择对分析结果有重要影响。

实验条件的选择主要考虑如下几个原则：

1) 入射电子的能量必须大于被测元素线系的临界激发能；

2) 试样中产生的特征 X 射线要有较高的强度和较高的信噪比；

3) 在不损伤试样的前题下，分析区域应尽量小。

各分析条件不是独立的，必须根据分析的试样情况综合考虑。下面是几个主要实验条件的选择方法。

4.1　加速电压

一般电子探针使用的加速电压为 1～30 kV。加速电压与特征 X 射线强度 I_L 及连续 X 射线强度 I_B 的关系为：

$$I_L = K_1 i\,(V_o - V_e)^m \qquad (10.6\text{-}14)$$

$$I_B = K_2 iZV_o^n \qquad (10.6\text{-}15)$$

式中，K_1、K_2、m、n 为常数；V_o 为加速电压；V_e 为临界激发电压；i 为试样电流；Z 为原子序数；V_o 必须大于 V_e 才能产生特征 X 射线。

从 I_L 和 I_B 表达式可以看出，提高加速电压，I_L 可以提高，但 I_B 也随之增加，I_B 增加降低了信噪比，对分析结果有不利的影响。另外，V_o 提高使电子束在试样中的穿透深度增加，从而使分析体积和 X 射线的吸收也增加。电子在试样中的穿透深度 Z_m（μm）和加速电压 V_o（kV）之间的关系为：

$$Z_m = 0.033(V_0^{1.7} - V_e^{1.7})A/\rho Z \qquad (10.6\text{-}16)$$

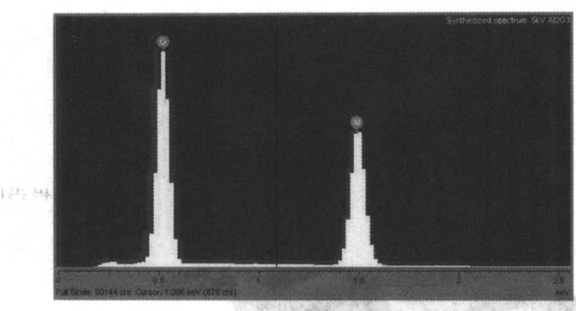
式中，ρ 为试样密度；A 为原子量。

为了保证 X 射线有足够的强度、有较高的信噪比、又保证有较小的分析体积，通常取过压比 $U = V_o/V_e = 2\sim3$，对于超轻元素（$Z<10$），通常选 $V_o = 10$ kV，对于原子序数为 11～30 的元素，选用 $V_o = 15\sim20$ kV，对于原子序数大于 30 的元素，选用 20～25 kV。20 kV 的加速电压已经可以激发周期表中所有元素，最少产生一条特征 X 射线，但对大原子序数的元素不一定是最佳加速电压，对未知成分试样的分析可选用 20 kV。不同加速电压不但使 X 射线强度及峰背比发生变化，而且同一个试样的不同元素的相对强度也发生变化。对 X 射线能量低（波长长）的轻元素，由于高加速电压使电子穿透深度增加，X 射线在出射试样时会受到更强的吸收，所以 X 射线强度反而降低。例如图 10.6-29，EDS 采谱用 5 kV 加速电压时，Al_2O_3 中 OK_α 峰高明显高于 AlK_α 峰高，但在 20 kV 时，OK_α 峰高明显低于 AlK_α 峰高。

电子束在试样中的激发范围通常用空间分辨率描述，所谓空间分辨率，是微束分析空间特征的一种度量，通常以激发体积表示。空间分辨率与加速电压、试样密度、试样厚度及电子束直径等有关，透射电镜的薄试样空间分辨率明显提高。

对于薄膜试样和小颗粒试样，为了防止基材的影响，要根据薄膜的厚度及小颗粒尺寸选择加速电压，以防止电子束穿透薄膜或小颗粒。图 10.6-30 为 1 μm Al_2O_3 颗粒在 20 kV 和 7 kV 时 Monte Carlo 模拟的电子轨迹。可以看出，20 kV 时电子穿越范围明显大于 1 μm Al_2O_3 颗粒的尺寸，如果用该加速电压定性、定量分析会得出错误结果。





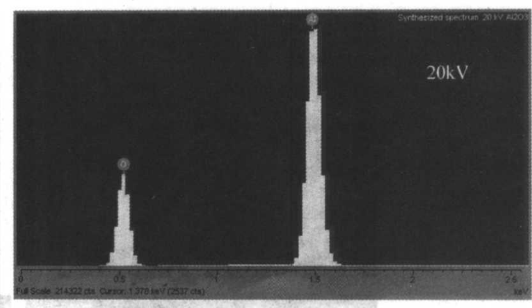


图 10.6-29　Al_2O_3 在 5 kV（左）和 20 kV（右）时 OK_α 和 AlK_α 峰高的变化

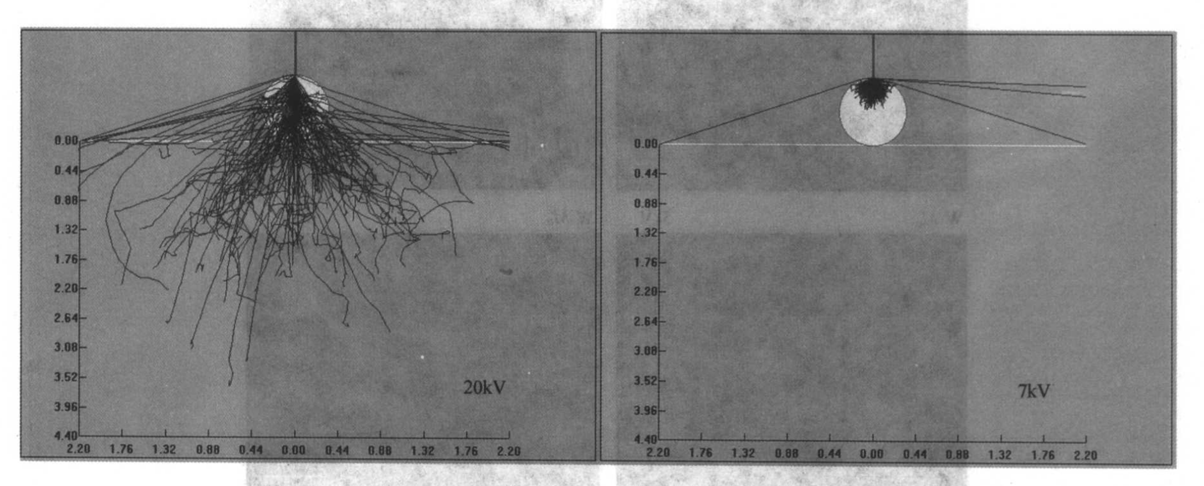


图 10.6-30　1 μm Al_2O_3 颗粒 20 kV 和 7 kV 时 Monte Carlo 模拟的电子轨迹

低加速度压可以增加轻元素的 X 射线强度、提高空间分辨率、减小放电、减小对试样的损伤。在以下情况下可以考虑采用低加速电压：

1）测量轻元素试样；
2）减小试样损伤；
3）减小或者避免试样放电；
4）分析薄膜、小物相或者小颗粒试样；
5）提高分析的空间分辨率。

对于微量元素的分析，需选用高加速电压，如 30 kV，因为对这类试样吸收产生的修正误差，及空间分辨率损失往往成了次要的考虑因素。EDS 分析时，有时为了鉴别重叠峰需要用高加速电压激发出高能量线系进行确认。例如，某试样 7 kV 加速电压时，Mo*L*、S*K*、Au*M* 线重叠严重，根本无法鉴别 Mo、S 和 Au 的存在，如果用 25 kV 加速电压，谱峰出现明显的 Mo *K* 峰，由此证明 Mo 元素肯定存在。

高加速电压使空间分辨率变差，也降低了元素面分布图像的分辨率。图 10.6-31 为 5 kV 和 15 kV 加速电压下 Ni_3W 中 W 和 Ni 的元素面分布像。图中表明，5 kV 的 W 和 Ni 的元素面分布像明显优于 15 kV 加速电压下 W 和 Ni 的元素面分布像，Ni_3W 试样在 7 kV 的空间分辨率明显优于 15 kV 加速电压下的空间分辨率。

4.2　特征 X 射线

分析元素的原子序数 $Z<32$ 时，通常选用 K_α 线系，分析元素的原子序数 $72\geqslant Z\geqslant 32$ 时，通常选用 L_α 线系，当 $Z>72$ 时，选用 M_α 线系，有时为了避免试样中各元素之间的干扰（峰重叠），也选用其他线系。各元素的不同线系和不同衍射级之间的干扰，在分析过程中会经常发生，必须正确判别。

L_α 分析过程中为了解决不同元素的峰重叠问题，有时可以通过选择不同线系进行分析。例如分析 Ag-Cd 合金时，Ag L_β 和 Cd L_α 会产生重叠。由于峰重叠和峰干扰，定性分析时会出现元素错判，定量分析时会产生较大误差。分析Ag（$Z=47$）和 Cd（$Z=48$）时，按理应该选用 Ag L_α 和 Cd L_α 特征 X 射线进行分析。但如果这二个元素存在于同一试样中，或对含 Ag 试样进行定性分析时，往往无法确定试样中是否有 Cd 存在，如果 Ag 和 Cd 在试样中同时存在，在定量过程中也会产生较大误差。因为 Cd L_α 波长为 3.956 2 Å，Ag L_β 波长为 3.934 7 Å，二者波长非常接近，在分析过程中会将 Ag L_β 线误判为 Cd L_α，对于 EDS 分析，Ag L_α 和 Cd L_α 谱峰几乎完全重叠，更无法确定 Cd 是否存在，所以在分析 Ag-Cd 合金时，或分析 Ag 中是否含 Cd 时，必须选 Cd L_β 线分析 Cd。因 Cd L_β 的波长为 3.738 0 Å，不会与 Ag L_β 线（波长：3.934 7 Å）相干扰。

用 JXA-8100 电子探针的 PETJ 晶体（罗兰圆半径为 140 mm）测定 Ag L_β 线和 CdL_α 时，由于晶体质量提高，罗兰园半径大，Ag L_β 线和 Cd L_α 已经完全可以分辨开。

对于牙医用的 Ag-Pd 合金定量分析时，如果按常规的定量分析条件，应该选择 Ag L_α 和 Pd L_α 进行分析，但由于 Ag L_α 和 Pd L_β 重叠，使定量结果产生很大误差，使 Ag 的含量增加到 34.31%（质量分数），元素总量为 109.07%。如果 Ag 用不与 Pd 重叠的 Ag L_β 线，则得到正确的定量结果：Ag 的含量为 26.05%（质量分数），元素总量为 100.43%（图 10.6-32）。所以对 Ag-Pd 合金进行定量分析时，应该选择 Ag L_β 和 Pd L_α 线，虽然 Ag L_β 的 X 射线强度低于 Ag L_α 线，但它不会与 Pd 产生峰重叠。

许多元素之间和不同线系都会产生峰重叠和峰干扰，表 10.6-7 列出容易产生互相干扰的部分元素及波长。例如，表中 Ag L_α 波长为 4.154 Å，与波长为 4.146 Å 的 Pd L_β 重叠。

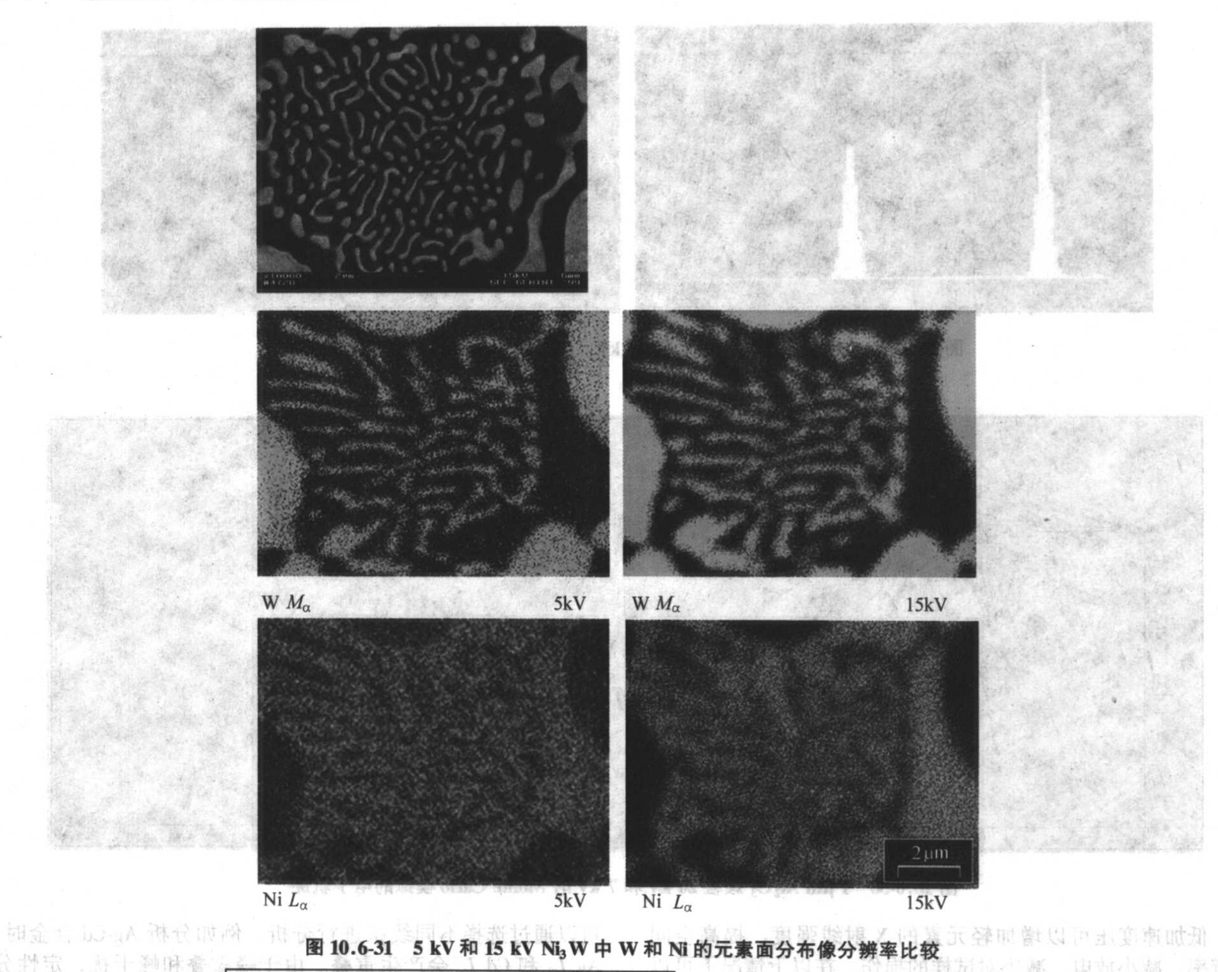
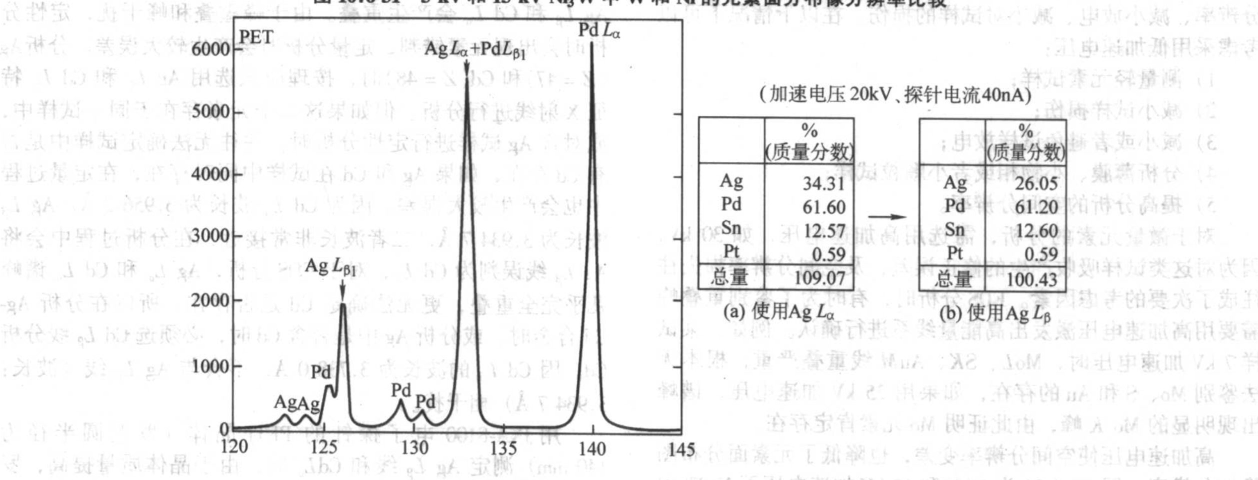


图 10.6-31 5 kV 和 15 kV Ni_3W 中 W 和 Ni 的元素面分布像分辨率比较



(a) 使用Ag L_α

	%(质量分数)
Ag	34.31
Pd	61.60
Sn	12.57
Pt	0.59
总量	109.07

(b) 使用Ag L_β

	%(质量分数)
Ag	26.05
Pd	61.20
Sn	12.60
Pt	0.59
总量	100.43

图 10.6-32 牙科用合金 Ag L_α 和 Ag L_β 定量结果

4.3 束流和计数时间

(1) 束流

束流是指电子束中的电子流，探针电流是指聚焦电子束中的电流。电子束是指被电子光学系统聚焦到试样表面前的一束电子。束流和探针电流在聚集状态分析是同一个概念，WDS分析一般都用电子束入射到试样前的法拉第杯测量束流。SEM-EDS成分分析通常没有法拉第杯附件，入射到试样的电流是用吸收电流测量，所谓吸收电流或者试样电流是导电试样与地之间的电流。指入射束电流减去背散射电子和二次电子发射电流的差。

束流选择的原则：有足够高的X射线强度、尽可能减小试样的损伤和污染、尽量小的束径。束流 I 是决定X射线强度的重要因素，EDS束流在nA范围内，总计数要高（有的公司EDS希望总计数最好在250 000左右）。EDS分析的死时间（dead time）设定一般小于40%，死时间是计数测量系统处理一个脉冲信号后，恢复到能处理下一个脉冲信号所需的时间。死时间常常用总时间的百分数表示。

束流的大小是决定X射线强度的重要因素，WDS分析过程中所用的束流通常在 10^{-6} ~ 10^{-8} A范围内，束流通常选择大一点为宜，使被分元素的X射线强度在 10^3 ~ 10^4 cps（计数/秒）范围内，测量过程的总计数以 10^5 为宜，这样可以提高分析的准确度。对于电子束易损伤的试样，如玻璃、固体电解质及有机物等，在分析过程中必须采用小电流，否则会损伤试样，使分析结果产生较大误差，也使形貌观察产生假象。



表 10.6-7　容易产生互相干扰的部分元素及波长

分析元素	特性 X 射线波长/0.1 nm	干扰 X 射线	衍射级	特性 X 射线波长/0.1 nm	分析元素	特性 X 射线波长/0.1 nm	干扰 X 射线	衍射级	特性 X 射线波长/0.1 nm
Ag L_α	4.154	Cu K_β	3	4.177	K K_α	3.744	In L_α	1	3.772
Ag L_α	4.154	Mn K_α	2	4.206	Mn K_α	2.103	Cr K_β	1	2.085
Ag L_α	4.154	Pd L_β	1	4.146	Mo L_α	5.406	S K_α	1	5.373
Al K_α	8.339	Ag L_α	2	8.308	N K_α	31.6	Al K_α	4	33.36
Al K_α	8.339	Br L_α	1	8.375	N K_α	31.6	Ti L_l	1	31.42
Al K_α	8.339	Cr K_β	4	8.340	Na K_α	11.91	Zn L	1	12.01
Al K_α	8.339	Mn K_α	4	8.412	O K_α	23.61	Ag L	6	23.61
As L_α	9.671	Fe K_α	5	9.685	O K_α	23.61	V L_α	1	24.31
As K_α	1.177	Pb L_α	1	1.175	P K_α	6.155	Ca K_β	2	6.178
Au M_α	5.840	Fe K_α	3	5.811	P K_α	6.155	Cu $K_{\alpha 1}$	4	6.160
Au M_α	5.840	Pt M_β	1	5.828	Pb L_α	1.175	As K_α	1	1.177
B K_α	67	Cr L_α	3	65.1	Pd L_α	4.368	Rh L	1	4.374
B K_α	67	Fe L_α	4	70.4	Pt M_α	6.046	Zr L_α	1	6.070
B K_α	67	O K_α	3	71.1	Rh L_α	4.597	Cr K_α	2	4.582
Bi M_α	5.118	S K_β	1	5.032	Rh L_α	4.597	Ru L	1	4.620
C K_α	44	Cr L_α	2	43.4	S K_α	5.373	Co K_α	3	5.370
C K_α	44	Cu L_l	3	45.9	S K_α	5.373	Mo L_α	1	5.406
Ca L_α	36.39	F K_α	2	36.62	Sb L_α	3.439	K K_β	1	3.454
Ca K_α	3.360	Ni K_α	2	3.318	Te L_α	3.290	Ni K_α	2	3.318
Cd L_α	3.956	Ag L_l	1	3.935	V K_α	2.505	Ti K_β	1	2.514
Cl K_α	4.729	Ag L_l	1	4.707	W M_α	6.983	Fe K_β	4	7.028
F K_α	18.307	P K_α	3	18.465	Zn L_α	12.28	P K_α	2	12.31
In L_α	3.772	K K_α	1	3.744	Zr L_α	6.070	Pt M_α	1	6.046

如果试样有荷电现象，或者 EDS 谱中有和峰（sum peaks）出现，必须用小束流。和峰是由于两个特征 X 射线光子同时进入探测器，无法分辨它们而产生两个特征 X 射线光子能量之和的假象峰，大束流时容易产生和峰。例如，铝合金在 EDS 计数率 4k cps 分析的谱图中出现不存在的 Ag 元素（和峰），这是由于两个铝的 K_α 光子能量 1.487 keV × 2，与银的 L_α（= 2.984 keV）峰能量十分接近而出现的错判，如果降低束流，使计数率降低到 2.5 cps，则和峰消失。当大束流出现未知峰时，减小束流未知峰消失，则可证明未知峰为和峰。

对于超轻元素和微量元素（质量分数低于 1%）的分析，必须采用大电流以获得有统计意义的 X 射线计数。用 EDS 分析元素含量接近检测限时，束流小无法检测到微量元素。例如，Fe 中含 0.1% Mn 时，用 1×10^{-10} A 未检测到 Mn 元素，在 2×10^{-9} A 时，清楚发现谱峰中 Mn 元素的存在。

为了加快分析速度、元素面分布应该采用大探针电流。

(2) 计数时间

WDS 计数时间一般用 10 ~ 100 s，时间太短 X 射线总计数太小，导致统计偏差过大，测量时间太长造成试样污染，同时也会受到仪器稳定性的影响。

EDS 计数（采谱）时间通常用活时间（live time）表示。活时间是脉冲测量电路能检测 X 射线光子的时间，一般用 100 s 左右。活时间的设定也与束流、试样是否稳定、试样导电程度及含量等有关，元素含量低可延长活时间，以便得到有统计意义的计数。要确信一个元素的存在，元素净计数必须大于本底计数 N_B 标准偏差的 3 倍：$3\times\sqrt{N_B}$。例如，试样中有一个元素每秒平均计数为 1，本底计数率每秒平均为 9（表 10.6-8），从表中可以看出，采集时间为 100 s 时才能确定该元素的存在。100 s 的活时间元素总计数为 100，本底计数标准偏差的 3 倍（$3\times\sqrt{N_B}$）为 90，可以证明该元素肯定存在，其置信度 99.7%。

表 10.6-8　有统计意义的计数时间

元素计数	1	2	3	10	30	100
$3\times\sqrt{N_B}$	9	13	15.5	28.5	49	90
本底计数 cps	9	18	27	90	270	900
采谱时间/s	1	2	3	10	30	100

4.4　电子束直径

电子束直径定义为包含总束流特定分数（如总束流的 80%）的束斑直径。在电子探针成份分析过程中，电子束直径（束斑）在电子束聚焦状态一般为 1 μm 左右。为了分析某些尺寸小的相或夹杂物，希望小电子束直径，对于大探针电流，电子束直径会变大。对玻璃、有机物、固体电解质或某些矿物的分析过程中，往往需要大电子束直径（10 ~ 50 μm），或者扫描分析方式，以避免试样损伤和离子迁移。电子束直径加大会降低 X 射线强度，不同衍射晶体和不同 X 射线波长受到的影响也不同，所以在分析过程中必须保持测量标样和测量试样的束斑直径相同。

分析过程中的束斑大小，一般采用在电子束照射下能产生荧光的试样（如 ZrO_2）估算，用 EPMA 的光学显微镜可以粗略观察到荧光斑点的大小。比较准确的测量方法有污斑

法、照相法、刀边法、界面法及纤维法等，但测量都不方便。日常分析时，只要在几千倍观察到清晰图像，即说明电子束直径足够小（μm 尺度）。

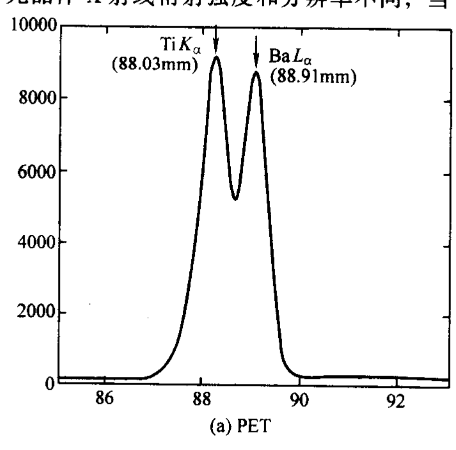
SEM-EDS 定量分析时束流一般为 1～几 nA，电子束直径通常通过束流调节，但束径只在零点几微米范围内变化，实际是通过束斑调节束流。分析不稳定试样时，可以根据分析范围大小，用不同放大倍率的电子束扫描方法分析，例如 10 000 倍分析范围近似为 10 μm×10 μm，在 1 000 倍扫描分析范围约为 100 μm×100 μm。有的能谱可以在采集图像后，在图像上选择分析区域大小和位置。

4.5 WDS 分光晶体的选用

根据 Bragg 公式 $2d\sin\theta = n\lambda$，分析不同元素（不同 λ）要选用不同面间距 d 的分光晶体。目前电子探针采用的分光晶体有 PbSD（或称 STE）、ADP、RAP、PET 和 LiF 等。这些晶体可以对 Be～U 的全部元素进行分析。PbSD 用于分析 B、C、N 三个元素，LDE 衍射体可以用更高的衍射效率分析 B～F 元素，LDEB 专测 Be 元素。RAP 晶体用于分析 O～Al 元素的 K 线系、V～Br 元素的 L 线系和 La～Tm 的 M 线系。PET 晶体用于分析 Si～V 的 K 线系、Y～Ce 的 L 线系及 Ta～V 元素的 M 线系。ADP 晶体用于分析 Mg～Sc 元素的 K 线系、Y～Te 元素的 L 线系及 Tm～U 的 M 线系。LiF 晶体用于分析 K～Sr 元素的 K 线系、In-Bi 元素的 L 线系及 Tm～U 的 M 线系，上述元素分析范围随仪器型号不同略有变化。同一种元素可以选用不同的分光晶体，例如日本某公司的电子探针，分析 Si 可选 TAP（$2d = 2.576$ nm）或 PET（$2d = 0.874$ nm）晶体；分析 Ca 可选用 PET 或 LiF（$2d = 0.402\ 7$ nm）晶体。但不同的分光晶体 X 射线衍射强度和分辨率不同，当测量某个固定元素（λ）时，根据 $2d\sin\theta = n\lambda$，晶体的面间距 d 小时，θ 角变大，即 $L = 2R\sin\theta =$（R/d）$n\lambda$ 也大，使波长分辨率高，峰背比（P/B）也随之提高。晶体的面间距 d 大时，θ 角变小，L 也小（分辨率低）。一般情况下，晶体与试样检测点的距离 L 越小，X 射线强度越高，波长分辨率越低。对日本电子公司的 JXA-8100 电子探针，Ca 用 PET 晶体时，$L = 107.57$ mm，用 LiF 晶体，$L = 233.53$ mm。Si 用 TAP 晶体时，$L = 77.46$ mm，PET 晶体 $L = 228.22$ mm。所以从检测 Si K_α 和 Ca K_αX 射线强度考虑，分析 Si 应选择 TAP，分析 Ca 应选择 PET 晶体。

尽管 DWS 波长分辨率高，但在定性和定量分析时，仍然会发生峰重叠现象。为了解决元素峰重叠现象，需要选择合适的分光晶体。如果试样中有峰互相重叠的元素，并且可以用不同晶体分析，通常应该选择面间距小的分光晶体，这可以明显提高波长分辨率。例如，对 $BaTiO_3$ 陶瓷进行定性和定量分析时，可以选用 PET 和 LiF 晶体，但 PET 晶体无法分开 Ti K_α 与 Ba L_α，LiF 晶体可以清楚地分开 Ti K_α 与 Ba L_α（图 10.6-33），因为 LiF 晶体面间距（$2d = 0.4027$ nm）比 PET 小 1 倍，波长分辨率明显高于 PET，所以对 $BaTiO_3$ 陶瓷进行定性和定量分析时，应该选用 LiF 晶体。

Ti、V 系合金定量分析时，如果选择 PET 晶体测量 Ti K_α 和 V K_α，由于 Ti K_β 和 V K_α 峰重叠严重，V K_α 强度附加了 Ti K_β 的强度，对定量结果有明显影响，V 的含量升高到 12.08% 质量分数，元素总量超过 107%（图 10.6-34a），如果选用 LiF 晶体，则 Ti K_β 和 V K_α 可以分开，V 的定量结果为 4.55% 质量分数，元素总量为 99.63%（图 10.6-34b）。



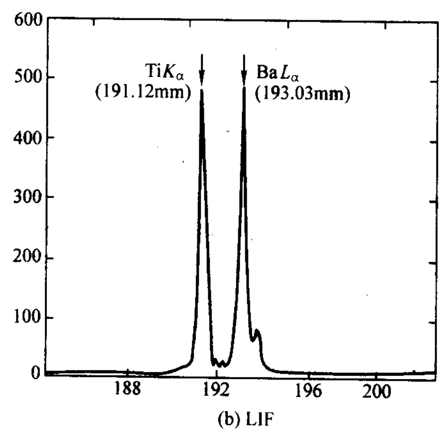


图 10.6-33　$BaTiO_3$ 用 PET 和 LiF 分光晶体的波长分辨率

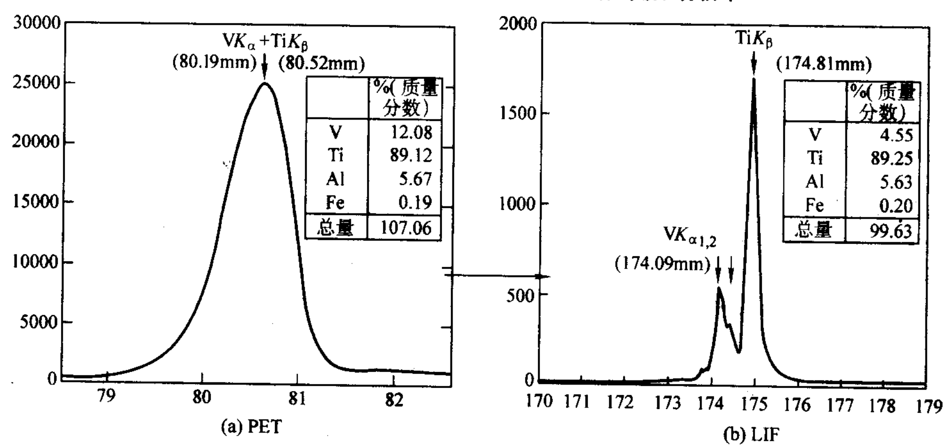


图 10.6-34　PET 与 LiF 晶体对 Ti、V 系合金定量结果的影响
（条件：V 用 V K_α、加速电压 20 kV、探针电流 20 nA）



4.6　标样的选择

标样的选择是否合适，是影响分析结果的重要因素之一，要根据所分析试样的组成和拟采用的修正计算方法来选择。标样有国家标样、行业标样、研究标样及外国标样。自己单位制备的标样是部门（企业）标样，一般不被承认。标样要优先选择国家标准化行政部门批准的标样，至 2004 年为止，国家级电子探针标样已有 130 多个，包括矿物标样、合金标样、氧化物标样、单晶标样及超轻元素标样等。国内和国际目前不设单元素纯金属标样（贵金属除外），但提供单元素纯金属研究标样。现有的国家标样基本可以满足日常的定量分析工作。

定量分析时，选择标样的化学组成和结构要尽可能与待测试样相同或者相近，要尽可能选择与所分析元素之间无谱线重叠的标样。标样必须有证书、有化学成分定值、均匀性、稳定性及有效期数据。

全国微束分析标准化技术委员会受国家标准化管理委员会（SACS）委托，负责微束分析领域的国家级标样的审定和发放工作。

5　数据分析与数据处理

(1) 数据的代表性

EPMA 是一种微区（μm 范围）分析仪器，分析区域小，要注意定性和定量分析结果是否有代表性。点分析通常分析不同部位的三点，取其平均值，如果成分不均匀可以在 500 ~ 1 000 倍下扫描分析，或给出每个区域、颗粒、相的成分。

(2) 统计误差

定量分析结果的的误差有许多来源，现在只讨论 X 射线计数的统计误差。X 射线强度服从高斯分布（正态分布），标准偏差：

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (\overline{N} - N_i)^2}{n}}$$

式中，N_i 为第 i 次测量的 X 射线计数；n 为重复测量次数；$\overline{N}$ 为 n 次测量的平均值。

根据数理统计理论及电子探针的分析特点，可得出 $\sigma \approx \sqrt{N}$。在相同条件下，n 次测量中测量结果在 $[-\sigma, +\sigma]$ 区间内出现的概率为 68.3%（置信度），在区间 $[-2\sigma, +2\sigma]$ 出现的概率为 95.4%，在区间 $[-3\sigma, +3\sigma]$ 出现的概率为 99.7%。分析时一般取 3σ，此时 X 射线总计数 N 虽然不是绝对准确值（有统计涨落），但超过 3σ 的概率只有 0.3%。

分析结果的相对误差：$\frac{\sigma}{N} = \frac{\sqrt{N}}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}$，显然，X 射线计数 N 越大，相对误差越小。例如 $N = 10^4$ 时，相对误差为 1%，$N = 10^6$ 时，相对误差减小为 0.1%。

(3) 检测限（η）

检测限 η 定义为：特定分析条件下，能检测到元素或化合物的最小量值。下面讨论检测限 η 与那些量有关。因为 $N = N_P - N_b$，N_P 为某元素峰值的 X 射线计数，N_b 为本底 X 射线计数，根据统计学原理，$\sigma = \sqrt{N_P + N_b}$，当元素含量低到检测限时，$N_p \approx N_b$，则 $\sigma = \sqrt{2N_b}$。如果取 99.7% 置信度时（3σ），X 射线计数 $N = 3\sigma = 3\sqrt{2N_b}$，令 I_p 及 I_b 分别为元素特征 X 射线峰值强度及本底强度（cps），则 $N_b = I_b t$。对纯元素，峰值总计数 $N_{stand} = (I_P - I_b)t$，检测限 η 如下：

$$\eta = \frac{N}{N_{stand}} = 3\frac{\sqrt{2I_b t}}{(I_P - I_b)t} = 3\frac{\sqrt{2I_b}}{(I_P - I_b)\sqrt{t}}$$

上式表明，η 与仪器性能、分析条件（V、t、I）及试样中所含元素种类等因素有关。通常 EPMA 检测限 η 为 0.01% ~ 0.05%，EDS 检测限为 0.1% ~ 0.5%。

(4) 定性、定量结果及允许误差

定性分析元素范围一般是 Be ~ U，定量分析前必须进行定性分析，根据定性分析的元素选择实验条件及分析线系。一些单质金属或简单氧化物，通过定性分析就可以确定其组成。定性分析的元素由计算机程序自动鉴别，但必须排除元素线系之间及高次衍射线的干扰。

定量分析结果由计算机自动打印，不同仪器打印结果中小数点后保留的位数不同，必须正确选取有效位数。对 WDS 元素定量结果，小数点后保留两位数，EDS 定量分析结果，小数点后保留一位，原始数据可以多保留一位。因为 EPMA 检测极限一般为 0.01% ~ 0.05%，低于 0.01% 的分析值应有分析方法的补充说明。“电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则”国家标准明确规定，低于 0.1%（质量分数）的 EDS 分析值应有分析方法的补充说明。

定量结果以质量百分比和摩尔比表示。摩尔比为质量分数 ÷ 相对分子质量后归一化得出。定量结果一般取三点的平均值，WDS 定量结果总量在 97% ~ 103% 之间时，可以归一化处理。

有时含量 C > 103%，可能有以下原因产生：标样表面污染、不平、其他元素干扰、离子迁移及标样选择不当等。

有时含量 C < 97%，可能有如下原因：试样不平或有气孔、元素漏测、试样含水、试样不稳定（如离子迁移）有元素挥发、标样选择不当。

定量结果的误差有不同的表示方法，例如，总量误差、标准偏差、准确度、及测量不确定度等。这些误差概念及定义有些混乱，JJF1001—98 国家标准对几种误差的定义如下。

1）测量误差　测量结果与被测量真值之差。测量误差可以用绝对误差表示，也可以用相对误差表示。

2）偏差　一个值减去其参考值。

3）相对误差　测量误差除以被测量的真值。由于真值不能确定，实际上用的是约定真值。

4）测量精密度（precision of measurement）　表示测量结果中随机误差大小的程度。

测量精密度是指在规定条件下对被测量进行多次测量时，所得结果之间符合的程度。测量精密度可简称为精度。

5）测量正确度（correctness of measurement）　表示测量结果中系统误差大小的程度。

测量正确度反应了在规定条件下，测量结果中所有系统误差的综合。理论上对已定系统误差可用修正值来消除，对未定系统误差可用不确定度来估计。

6）测量准确度　表示测量结果与被测量的（约定）真值之间的一致程度。

测量准确度反应了测量结果中系统误差与随机误差的综合；准确度又称精确度。

7）测量不确定度　表征合理地赋予被测量之值的分散性，与测量结果相联系的参数。关于不确定度的含义也在不断发展，可以参考最新的相关国际、国家标准。

电子探针和扫描电镜的定量分析误差习惯上用总量误差、准确度、标准偏差、相对误差等表示。不同试样及不同条件定量分析时误差不同，一般情况下，WDS 定量分析总量误差为 1% ~ 3%。不同类型试样的定量分析方法国家标准都规定了允许误差。例如玻璃的总量误差为 ±3%；稀土氧化物和硅酸盐矿物总量误差为 ±2%；黄金制品金含量的准确度优于 2%。



"电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析通则"国家标准中，规定了 EDS 的定量分析的允许误差（不包括含超轻元素的试样）。对平坦的无水、致密、稳定和导电良好的试样，定量分析总量误差小于 ±3%。不同含量的元素允许的相对误差也不同，下面是 EDS 国家标准规定的不同含量元素的相对误差要求：

主元素（>20%，质量分数）允许的相对误差≤±5%。

3%≤含量（质量分数）≤20%的元素，允许的相对误差≤10%。

1%≤含量（质量分数）≤3%的元素，允许的相对误差≤30%。

0.5%≤含量（质量分数）≤1%的元素，允许的相对误差≤50%。

对于不平坦试样，可用三点分析结果的的平均值表示，或在总量偏差≤±5%的情况下，如确认没有漏测元素时，允许使用归一化值作为定量分析结果。偏差大于±5%时，只能作为半定量结果处理。

新型能谱仪的定量结果误差，一般都优于上述国家标准所规定的误差，国家标准是对大多数现有仪器所能达到的标准，而不是最先进仪器所能达到的指标。

(5) 高次线的峰重叠

除了用选择晶体和特征 X 射线来排除峰重叠和峰干扰外，对高次线的重叠可以通过 WDS 的脉冲高度分析器排出。如在分析含 Na 试样（如 β-Al_2O_3）中是否存在 O（氧）的问题，常常会出现错误。O K_α 波长为 2.361 nm，Na K_α 为 1.191 nm，二级衍射（$n=2$）Na K_α（2）= 2.382 nm，二者波长相近，往往会将 Na K_α（2）误认为 OK_α 线。对试样中无氧的富 Na 区在定性或面分析时，会错误显示该区域即富 Na 又富氧（O）。为了克服这种高次线的干扰现象，通常用脉冲高度分析器排出。例如 O K_α 与 Na K_α（2）衍射位置相近（$L=R/d.n\lambda$），但能量不同，O K_α 能量：$E_o=0.525$ keV；Na K_α（2）：能量 $E_{Na}=1.041$ keV，只要调节脉冲高度分析器窗口（$W=E_H-E_L$），只允许 $E_o=0.525$ keV 进入探测器，就可以确定 O 的不存在，见图 10.6-35。

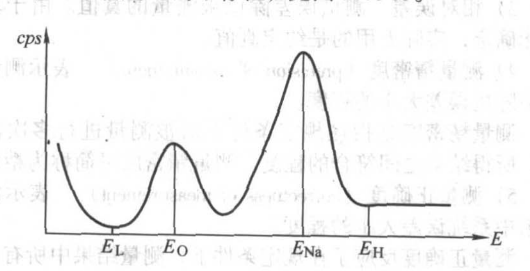


图 10.6-35　脉冲高度分析器鉴别 O Kα 和 Na Kα（2）

6　电子探针、扫描电镜在材料研究中的应用

EPMA 和 SEM-EDS 几乎可以分析一切固体材料的显微结构及组成，是研究材料显微结构-性能-组成-工艺关系的重要仪器，特别是微米尺度的显微结构研究与成分定性、定量分析，目前还没有其他仪器可取代。

材料的显微结构和组成直接决定了材料的机械性能、电性、光性和磁性等。用 EPMA、SEM-EDS 的点分析、线分析和面分析可以对材料基体、晶粒、晶界、夹杂物及不同相进行定性和定量分析，对研究和改进材料组成和工艺有直接指导意义。点分析是材料成分分析的最常用方法，该方法需要的试样少，可以获得较准确的分析结果。新相的确定和新矿物的确定，电子探针发挥了重要作用。材料断口分析和失效分析也是 EPMA 和 SEM-EDS 研究的重要内容，下面举例说明 EPMA、SEM-EDS 在无机材料研究中的应用。

6.1　断口形貌与失效分析

通过 SEM-EDS、EPMA 断口的形貌观察与分析，可以研究材料的断裂方式（穿晶、沿晶、解理、疲劳断裂等）与断裂机理，这是判别材料断裂性质和断裂原因的重要依据，特别是材料的失效分析中，断口分析是最基本的方法。通过断口的形貌观察，可以直接观察到材料的断裂源、各种缺陷、晶粒尺寸、气孔特征及分布、微裂纹的形态及晶界特征等。图 10.6-36 为典型的 PTC 陶瓷断口，断口为解理、沿晶混合断口，大多数陶瓷的断口即有解理断裂的晶粒也有沿晶断裂的晶粒。

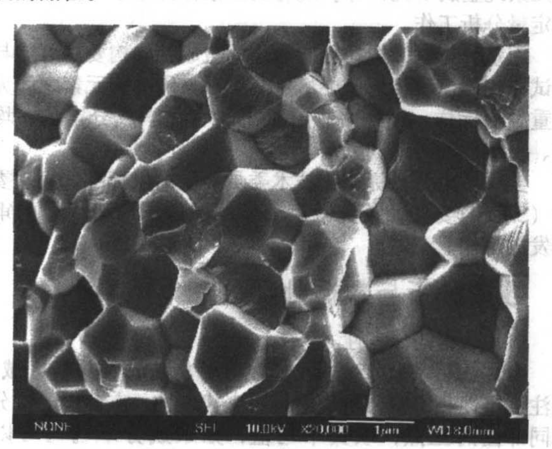


图 10.6-36　PTC 陶瓷混合断口的形貌像

解理断裂是沿特定晶面发生的断裂，其特点是有明显的解理台阶，图中表面有解理台阶的颗粒为解理断裂。表面光滑的颗粒为沿晶断裂面，沿晶断口是指多晶材料沿晶粒边界开裂的断口。当晶界强度高于晶粒强度时，断口主要为解理断裂，当晶界的夹杂物、析出相及玻璃相过量时，晶界强度会低于晶粒强度，往往会产生沿晶断裂。但是，有些析出相或晶界相会起强化晶界的作用。

设备及元器件在使用过程中，常常由于变形、磨损、疲劳、腐蚀及断裂等原因发生失效，分析损坏原因并找出预防和补救措施称失效分析。EPMA 及 SEM-EDS 是失效分析的重要手段之一，可以对失效的元器件或材料，直接进行显微结构观察和成分分析，特别是断口分析，有许多优越性。断口记录了断裂的全过程，有时能直接观察到断裂源，裂缝扩展路径，可根据断口特征分析断裂失效原因。

例如，对卫星用大功率管、晶体管、电容器等器件进行地面振动实验时，有时会出现管角断裂，有的器件在装机弯脚的过程中也会发生断裂。为了分析断裂原因，用电子探针对断脚的断口进行了形貌观察和成分分析。因为器件断脚都非常细小，而 EPMA、SEM-EDS 的特点就是微区形貌观察和成分分析。

对各种器件断口的形貌观察及不同区域的成分分析发现，多种器件断口内有明显的富 Cl 和富 S 的黑色区，黑色区一般从断口的边缘向内部扩展，黑色区都有明显的腐蚀特征，断裂通常都在靠近器件的凹陷处，器件脚镀金部位常有金剥落痕迹。对金剥落处进行成分分析时，同样发现明显富 Cl 和富 S。说明 S、Cl 元素是由于器件镀金前酸洗过程中，残留的酸没有清洗干净。残留的酸会对器件脚产生腐蚀作用，造成器件脚的腐蚀断裂，大多数器件脚的断裂都由上述原因产生。

6.2　粉体及试样表面形貌观察

如所周知，当采用烧结法制备陶瓷材料时，粉体的性质



(颗粒大小、形状、团聚状态等) 直接影响烧结体密度、强度及其他性能。特别是一次粒子 (团聚体内的小颗粒) 对烧结体性能有更大的影响。各种陶瓷、涂层的原始颗粒、磁带、录像带中磁粉颗粒等的大小和形状，对产品质量有重要影响。研究材料性能首先要对粉体性能进行研究，包括组成、粒度和表面形貌等。如果采用粒度分析仪和光学显微镜进行粒度分析，往往会得到一些假象，测定的粒度尺寸可能是团聚体的表观尺寸。而 SEM、EPMA 显微分析方法不仅能观察团聚体的形态，而且能观察团聚体的精细结构及一次颗粒特征，即同时观察一次粒子和二次粒子的表面状态、颗粒大小及分布。

粉体晶粒形貌观察时可以发现，同一种材料的晶粒外形可能不相同，例如 NaCl 晶体 (面心立方) 外形可以是立方体、八面体或立方体与八面体的混合体。因此，晶粒的晶面大小和形状，是受晶体生长时周围条件的影响，不是晶体结构的特征因素。同一种粉体的晶粒可以有多种形态，不能从晶粒形态确定晶体结构，但晶面的夹角是晶体种类的特征因素。每一种晶体不论外形如何，总有一套特征性的夹角不变，即晶面夹角守恒定律：属于同一种类的晶体，两个对应晶面 (或晶棱) 间的夹角恒定不变。

陶瓷的自然表面可以观察晶粒大小及分布、气孔、双重结构、相分布及生长台阶等特征。虽然自然表面的晶粒大小和发育状态与试样内部稍有不同，在垂直于表面方向生长不受阻碍，表面晶粒发育比陶瓷内部完善，但由于试样制备简单、无需腐蚀、没有制样引入的污染物、陶瓷表面显微结构与内部显微结构基本相同，所以是显微结构研究的常用方法。例如，双重结构是许多陶瓷材料 (β''氧化铝、$SrTiO_3$ 等) 所具有的显微结构，双重结构是指少数晶粒在烧结过程中迅速生长成为孤立大晶体，大晶的形成是由于局部液相产生，而基体仍保持细晶结构，两种晶粒尺寸有时相差数十倍。双重结构对材料强度、密度及其他性能均有一定影响。通过双重结构的观察和研究，有助于了解材料的烧结过程和烧结机理，为获得最佳显微结构的工艺和配方提供了依据。

晶体生长过程中，由于生长工艺、生长环境、杂质及缺陷的影响，常出现一些不同形态的生长台阶，台阶的形态和分布规律，可以反应出晶体生长习性和生长条件的变化。观察生长台阶一般用背散射电子像，图 10.6-37 为 β-Al_2O_3 单晶自然生长面的一组生长台阶消失过程的背散射电子像。

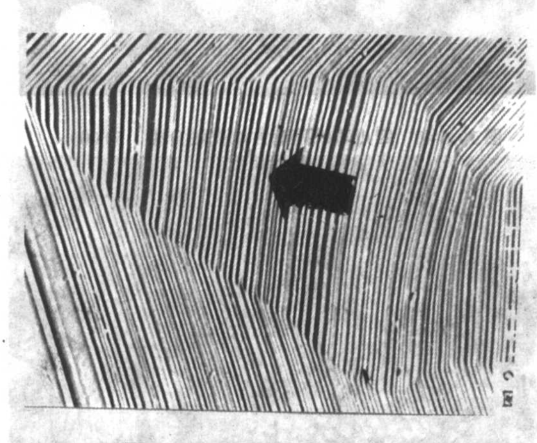


图 10.6-37 β-Al_2O_3 单晶生长台阶

图中每一个台阶均代表了 (hk.1) 相同的一组晶面，所以，生长台阶的的消失过程，也反应了晶面的消失过程。图中箭头指向晶面消失方向，表明了生长速率较快的晶面逐渐消失，以往教科书只能用示意图说明晶面的消失过程。

6.3 纤维增强复合材料及金属-陶瓷复合材料

用纤维增强的陶瓷和聚合物复合材料，已在许多领域内得到了应用。为了研究纤维增强复合材料的显微结构特征、增强机理，通常用二次电子像观察断口的纤维分布、纤维拔出、界面反应及基体与纤维的结合状态等。

图 10.6-38 为某部件断口的二次电子像。从图中可以观察到如下信息：该部件是一种长纤维复合材料、纤维直径约为 10 μm、纤维定向排列、纤维表面较光滑，这说明基体与纤维结合较弱，对提高断裂韧性有利。可根据图中标尺计算出单位面积的纤维根数及纤维直径，对纤维和基体成分分析表明，纤维为特定成分的玻璃纤维，基体为聚合物。从上述断口的显微结构、成分等信息，可以明确地推断该部件的材料组成及制备工艺。

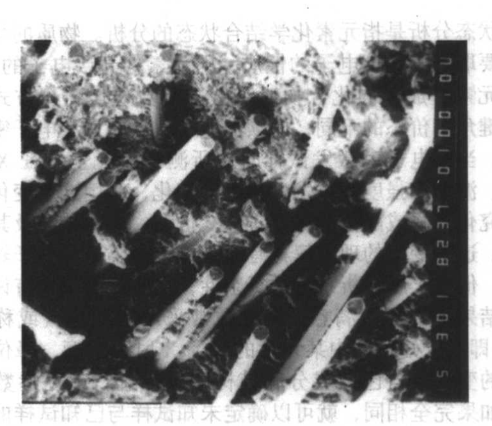


图 10.6-38 某部件断口的二次电子像

金属-陶瓷复合，是陶瓷材料提高断裂韧性和热震性能的一种途径。氧化铝中加入 Cu、WC、等颗粒，可提高氧化铝陶瓷的抗热震性。Cu 颗粒加入后，可有效吸收裂缝尖端能量，终止裂缝扩展；氧化铝加入 WC 颗粒，在断裂时会产生裂纹偏转，使氧化铝的断裂韧性得到明显改善，上述两种方法均提高了氧化铝的抗热震性能。形貌观察可以清楚地观察到加 Cu 氧化铝试样中裂缝终止于 Cu 颗粒，加入 WC 的氧化铝试样中，裂缝扩展过程中会绕过 WC 颗粒，即产生裂缝偏转。

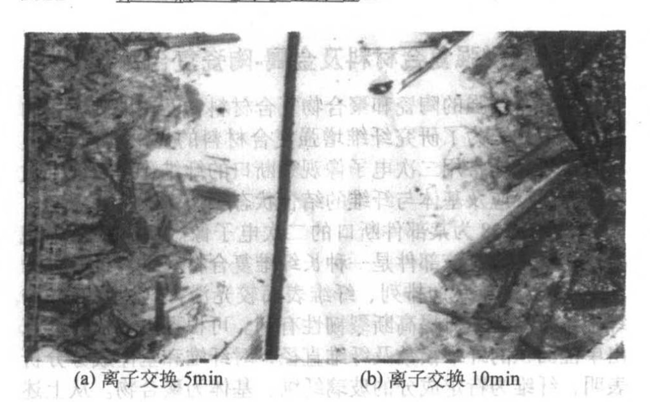
6.4 扩散和离子交换研究

研究玻璃和陶瓷材料的扩散和离子交换，在理论上和实践中均有重要意义。用 EPMA、SEM-EDS 方法可以研究扩散深度、扩散系数和扩散激活能等。

将电子束沿着扩散层逐点进行成分分析，或沿扩散方向进行线扫描时，即可以得出元素含量与扩散距离的关系。例如，对 K^+、Na^+ 离子交换强化的玻璃表面交换层，分别用线扫描和面扫描方法对 K^+、Na^+ 离子的交换深度、交换工艺及性能关系的研究时，可以获得性能最佳、成本最低的离子交换深度及交换工艺。

用背散射电子成分像和元素面分布像，可以非常直观地研究离子交换深度、交换的不均匀性及交换后的显微结构特征。图 10.6-39 为 Na-β''-Al_2O_3 中 Ce-Na 离子交换 5 min (a) 和 10 min (b) 后的背散射电子成分像。图中不同灰度表明交换程度不同，颜色越白，说明 Ce-Na 离子交换程度越完全。

从图中可以明显看出离子交换深度，白色区域的 Na^+ 离子已完全被 Ce 离子所交换，10 min 的离子交换深度平均为 100 μm 左右，5 min 的离子交换平均深度约为 50 μm。



(a) 离子交换 5min (b) 离子交换 10min

图 10.6-39 β″-Al_2O_3 离子交换深度随交换时间的变化 400×

6.5 状态分析

状态分析是指元素化学结合状态的分析。物质的化学性质主要取决于其价电子的性质，即元素外壳层电子的状态。同一元素组成不同化合物时，由于配数位、键合方式、键长、键角和价态的不同，元素的电子轨道能量和电子密度也不同。当用电子束激发试样时，所测得的元素特征 X 射线波长、波形和强度等也发生相应的变化，利用这些变化就可以研究化合物或晶体的键合方式、价态、晶体结构及其相组成等。这些变化的理论解释有原子价结合理论和分子轨道理论等，但由于所分析系统的复杂性，在实际应用中有许多困难，结果也不令人满意。现在通常采用对照法（或称指纹法），即用未知试样中某元素的特征 X 射线强度、峰位移和波形的变化，与已知成分和结构的试样进行上述参数的比较，如果完全相同，就可以确定未知试样与已知试样的结合状态相同。

状态分析现在已有很多方法，例如，吸收光谱法、穆斯堡尔效应法、光电子能谱法、X 光荧光光谱法及电子探针分析法等。但用电子探针进行状态分析有许多优点，最大的特点是能对微小区域或颗粒同时进行成分、显微结构及元素的化学结合状态的综合分析。另外，电子探针状态分析时是利用元素的特征 X 射线，其谱峰简单，容易用对照法进行分析。

例如，对金刚石薄膜的分析，不但碳晶体颗粒小（μm 量级），有时在同一个微小区域存在不同状态的碳晶体，即使一个碳颗粒的不同部位的结合状态也不完全相同。只有用 EPMA 才能对这些不同状态的碳颗粒进行状态分析，日本公司的电子探针都有状态分析程序。

碳有多种同素异构体（石墨、金刚石、碳 60、无定型碳等），碳的特征 X 射线由单一的价带组成，即由碳原子 L 层电子向 K 层内的空位跃迁所产生。当碳原子组成不同晶体或化合物时，就形成了不同的化学键。通过对这些不同化学键的分析，即可确定其晶体或化合物的类型。例如，金刚石有两个面心立方晶体套起来构成，每个碳原子与邻近的四个碳原子都以较强的共价键相互作用。而石墨为六方层状结构，层中每一个碳原子有三个电子以共价键与层中周围的三个碳原子相互作用，另一个电子为层中所有碳原子共有，以金属键与层中所有碳原子相互作用，层与层之间以分子键相互结合。上述两种不同的碳原子结合状态形成了不同的晶体结构。两种晶体中碳原子的电子轨道能量、电子轨道宽度及电子的跃迁几率均不同，即 CKαX 射线的波形、峰位和峰强度等产生变化。为了比较精确地分析和描述这些微小的变化，采用了峰位、谱峰的半高宽及谱峰的非对称系数，对 CKαX 射线谱进行描述。

表 10.6-9 为金刚石标样、石墨标样、金刚石薄膜中晶形完整晶体、团聚体颗粒的状态分析结果。可以看出，薄膜中晶形完整的晶体为金刚石晶体，团聚体颗粒为石墨。

表 10.6-9 几种标样的分析结果

试样	金刚石标样	晶形完整晶体	石墨标样	团聚体颗粒
峰位/nm	4.41	4.41	4.45	4.45
X 射线强度/次·s^{-1}	8685	8669	6868	6830
半高宽/nm	0.14	0.14	0.15	0.15
非对称系数（A.I）	0.65	0.65	1.00	1.00

6.6 玻璃显微结构

玻璃分相、玻璃析晶及玻璃结石是玻璃显微结构研究的主要内容。当玻璃在稍高于转变温度附近作适当时间保温后，有些玻璃可能发生乳光现象，经过这种热处理的玻璃，实际上是显微结构发生了变化，即产生了液-液不混溶现象，称分相。许多玻璃在一定组成范围内和适当温度下都会发生两种或多种不同组成的液相不混溶现象。从均匀的玻璃体中分出两种或多种液相，虽然都属于非晶态，但各自的成分并不完全相同。分出相的形貌可以呈球状，也可以呈蠕虫状。

陶瓷（如古陶瓷）釉主要是玻璃体，研究古陶瓷釉的组成、分相形貌，可以研究古陶瓷的烧成工艺、配方等，多年来许多古陶瓷专家对分相进行了研究。图 10.6-40 为四川邛崃隋唐古陶瓷釉分相的场发射扫描电镜的背散射电子像，图中分出的相为球状，球状体均小于 300 nm。

图 10.6-41 为陶瓷铁红釉中的液相分离和析晶的扫描电镜形貌像。图中有白色小点的区域是分相区，元素面分析表明，小白点是富 Fe 玻璃相，黑色连续相是贫 Fe 玻璃相，图

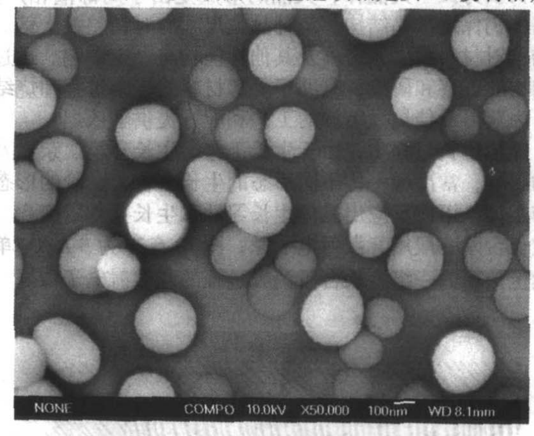


图 10.6-40 四川邛崃隋唐古陶瓷釉分相 50 000×

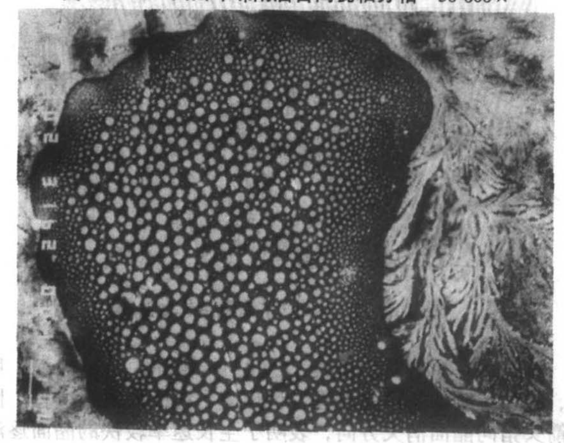


图 10.6-41 铁红釉中的液相分离和析晶 1 000×



右侧枝蔓晶是含 Fe 硅酸盐微晶。

陶瓷釉料中有些氧化物，如 P_2O_5、CaO、MgO 等含量高时，能促进分相的形成。

璃玻析晶与熔体的化学组成及温度有关，硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃不易析晶。氟化物玻璃及硫系玻璃易析晶。晶核形成温度低于晶体生长温度，当温度处于即利于晶核形成又利于晶体生长时，析晶才能发生。熔体组分偏析及温度涨落会产生局部析晶（析晶结石）。微晶玻璃是由晶核剂和工艺控制微晶显微结构。图 10.6-42 为玻璃表面析晶结构，晶体长约 20 μm，不同区域有一定的方向性。玻璃析晶大小与可见光波长相近时，可见光透过率会明显下降。一般析晶都会使可见光透过率下降，如果玻璃局部失透，往往是由于局部析晶引起。图 10.6-43 为玻璃不透明区域的背散射电子像，可以看到明显的析晶区域。

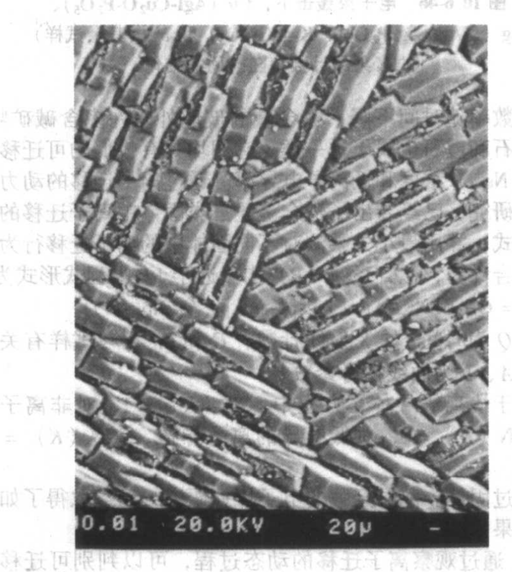


图 10.6-42　玻璃表面析晶结构　500×

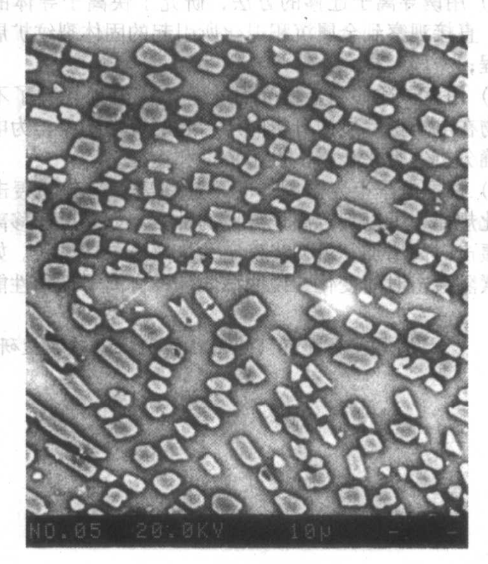


图 10.6-43　玻璃不透明区域的背散射电子像　1 000×

用 EPMA、SEM-EDS 可以分析各种结石成分并进行形貌观察，只要结石露出玻璃表面即可分析。分析过程比光学显微镜方便、直观，试样制备简单，微米级结石和断口内的结石均可以进行结石特征观察和成分分析。玻璃结石主要有如下三种：

1）熔化残留结晶物　玻璃原料中有熔点比较高的难熔杂质、难熔矿物时，如石英、锆英石等，如果混料不均匀，或者熔化温度不高，往往容易形成结石。剥落的耐火材料，侵蚀产物一般都是块状体，在玻璃熔体中很难熔融而形成结石；

2）化学反应生成物　玻璃熔体中的耐火材料-玻璃反应产物、熔体高温反应产物不易熔化时，则在玻璃中形成结石。例如霞石、斜锆石及镁铝尖晶石都会形成结石；

3）玻璃熔体局部析晶物　玻璃熔体局部成分偏析、温度涨落会产生局部析晶，这种析晶物也称析晶产物。影响玻璃析晶的主要因素是熔体冷却速度、流动情况以及析晶时间的长短。

6.7　考古

由于 EPMA、SEM-EDS 所需试样少和不损坏试样等特点，可对古陶瓷、古币和古代铜器等的成份和显微结构进行研究。例如，西安兵马俑展览馆的国宝铜车的成分，是采用电子探针的定量分析数据。分析时可以在不引起注意的铜车底部刮下少许粉末，粉末尺寸只要几十微米即可。这种方法不但不损坏国宝的形象，分析结果也比较准确。

电子探针在古陶瓷研究领域中也得到了应用。以往古陶瓷研究者，多采用传统的化学分析方法测定不同层的化学组成。一般是将要分析的胎、釉、化妆土层和色料分离，然后用化学分析方法测定其化学成分。该方法不但分析速度慢，而且所测定的结果是不同相的平均结果，无法确定相组成。古陶瓷是用天然矿物原料制作，经过不同温度的高温烧结后，瓷体的胎、釉和装饰层中常常产生许多不同的相，例如石英、莫来石、金红石、长石、云母、高岭石及玻璃相等。要测定这些相的组成，特别是微米量级的相组成，用化学分析方法是无法完成的。利用电子探针方法，即能观察陶瓷各相组成的形貌特征，又能对各相的成分进行定性、定量分析。电子探针对古陶瓷的研究，已经取得了许多新结果。

有人还用于文物真伪的鉴别，如 Peterson 等人用电子探针测定油画颜料来鉴别其真伪，他们只用一根细的空心针插入油画内，然后取出针并切下颜料部份进行电子探针分析，发现上部白色层含钛，说明有钛白粉（TiO_2）颜料，因此断定，油画不可能在钛白颜料发现以前画成的。

6.8　固体中的离子迁移研究

当电子探针的入射电子束轰击离子固体表面时，固体中的入射电子将在电子扩散区形成一个负电位，轰击点周围的可迁移阳离子会向电子扩散区域内迁移，并捕获低能电子后转变成金属原子。电子束轰击过程中原子聚集量与可迁移阳离子浓度、迁移率及入射电子形成的负电场强度有关。另外，由于电子束轰击点的温升，可使聚集的金属（例如 Na）蒸发。电子束轰击点的离子聚集和蒸发两个过程，决定了可迁移组份 X 射线计数率随时间的变化方向，当某元素离子聚集量大于蒸发量时，该元素的 X 射线计数率随电子束轰击时间增加，反之减小。离子迁移及金属沉积，会在电子束轰击点周围形成不同沉积花样。图 10.6-44 为 15AgI.$Ag_4P_2O_7$ 快离子导体玻璃在电子束轰击后，轰击点周围 Ag 的枝蔓晶沉积花样。沉积花样中圆形区域中心为电子束轰击点，图中箭头指向电子束轰击点，Ag 的枝蔓晶从轰击点开始生长。

图 10.6-45 为含 Na 普通玻璃和快离子导体玻璃线扫描后的 Na 面分布像。上图黑线表明普通玻璃电子束扫描后，由于 Na 的挥发起主要作用，形成贫 Na 区（黑色线）。下图是快离子导体玻璃中 Na^+ 离子向扫描线聚积起主要作用，形成富 Na 区（白色线）。

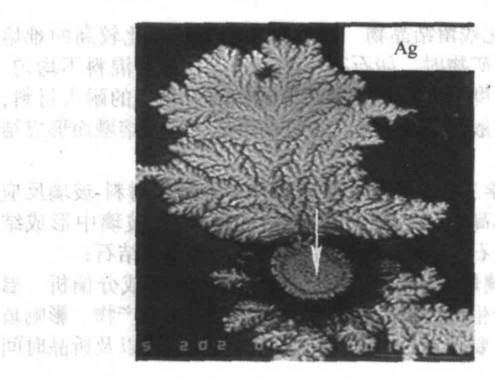


图 10.6-44 15AgI.$Ag_4P_2O_7$ 玻璃 Ag 沉积

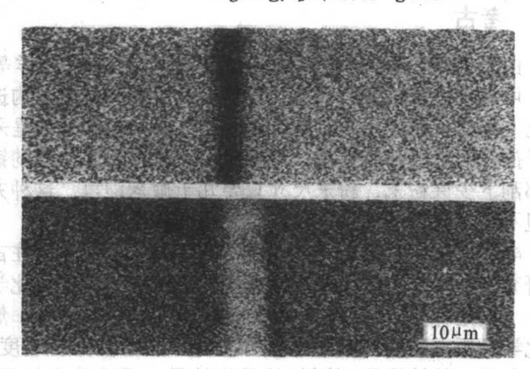


图 10.6-45 普通玻璃（上）和快离子导体玻璃（下）线扫描后的 Na 分布像（白色线富钠、黑色线贫钠）

应用电子探针在试样的电子注入点所产生的负电位，来诱导固体中的离子迁移，可以研究固体中的离子迁移种类、迁移特性及迁移的动力学过程。通过动力学研究，推导出不同固体中离子迁移的方程式，并对多种离子导体进行了动力学过程的研究。这一方法和所取得的结果对快离子导体材料的发展、应用及新材料探索均有一定意义。图 10.6-46 为几种含钾、钠、银和铜离子的玻璃和晶体在电子束轰击下，钾、钠、银及铜的 X 射线计数率随时间的变化曲线。

从图中可以看出，NaCl、$KNbO_3$ 和 $Ba_2NaNb_5O_{15}$ 等单晶体，它们的 X 射线计数率不随电子束轰击时间改变，称这类材料为非离子传导固体。AgI-Cu_2O-P_2O_5、15AgI $Ag_4P_2O_7$、Nasicon（$Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$）、快离子导体玻璃（Ⅱ）、β-Al_2O_3 和 β″-Al_2O_3 等材料中有足够多的可迁移离子，在注入电子所形成的电场作用下，可迁移离子迅速向电子束轰击点迁移，并捕获电子形成金属原子沉积在电子束轰击点周围，沉积量随轰击时间迅速增加。图中歪长石（Na.K）（Al.Si_3O_8）和钠锌玻璃（GT-1）属于低离子电导固体，其可迁移离子组分的 X

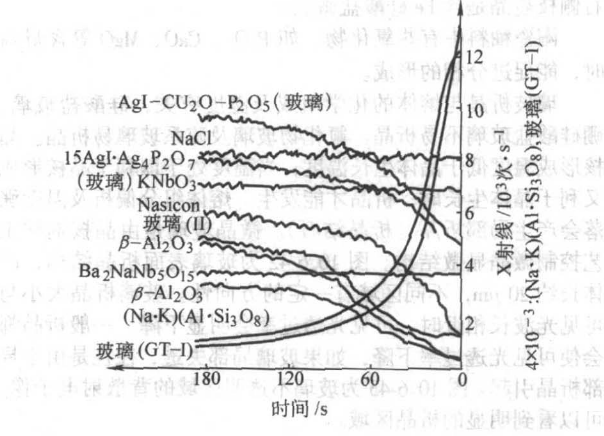


图 10.6-46 电子束轰击下，Cu（AgI-Cu_2O-P_2O_5）、Ag（15AgI·$Ag_4P_2O_7$）、K（$KNbO_3$）和 Na（其余试样）的 X 射线计数率随时间的变化

射线计数率随时间下降，除含碱的玻璃外，许多含碱矿物，例如长石和霞石也属于这一类。它们均具有较低的可迁移离子（如 Na^+）浓度和低离子电导率。通过离子迁移的动力学过程的研究，已经导出了适合上述三类固体中离子迁移的统一方程式，并用最小二乘法对不同固体中的离子迁移行为进行了拟合计算，拟合系数（R）均接近于 1。方程式形式为：

$$Q = C + \mathrm{SGN}(K)\{a[1-\exp(-bt)] + Q_0\exp(-bt)\}$$

式中，Q 为时间 t 的 X 射线计数；C 和 Q_0 为与试样有关的常数；A、b 为曲线拟合参数。

对于快离子导体，方程中 SGN（K）=1，对非离子导体，SGN（K）=0，对低电导的离子导体，SGN（K）=−1。

通过固体中离子迁移的电子探针研究，已经取得了如下主要结果：

1）通过观察离子迁移的动态过程，可以判别可迁移离子种类及显微结构对离子迁移性能的影响；

2）用诱导离子迁移的方法，研究了快离子导体的退化过程，直接观察到金属沉积退化所引起的固体裂纹扩展的动态过程；

3）用离子迁移和金属沉积过程，满意地解释了不稳定化合物在电子探针显微分析时所引起的反常现象，为电子探针正确分析这类化合物提供了依据和途径。

4）根据电子束轰击固体时可迁移离子组分随轰击时间的变化规律，可以判定离子导体的种类。如果可迁移离子组分随轰击时间增加，可初步确定为快离子导体材料。如果没有元素随轰击时间变化，说明该固体没有离子迁移性能。

编写：李香庭（中国科学院上海硅酸盐研究所）



参考文献

1 陈世朴，王永瑞．金属电子显微分析．北京：机械工业出版社，1992
2 叶恒强，王元明主编．透射电子显微学进展．北京：科学出版社，2003
3 朱静，叶恒强，王仁卉，温树林，康振川．高空间分辨分析电子显微学．北京：科学出版社，1983
4 （日）进藤大辅，及川哲夫合著．材料评价的分析电子显微方法．刘安生译．北京：冶金工业出版社，2001
5 Egerton R F. Electron Energy – Loss Spectroscopy in the Electron Microscope. 2nd ed. New York: Plenum Press, 1996
6 Williams D B, Carter C B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. New York: Plenum Press, 1996
7 Reimer L. Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. Fourth ed. Berlin: Springer, 1997
8 薄晶体电子显微学，赫什、豪伊、尼科尔森、帕施利、惠兰著，刘安生、李永洪译，科学出版社，1983
9 电子衍射物理教程，王蓉．北京：冶金工业出版社，2002
10 黄孝瑛、侯耀永、李理，电子衍衬分析原理与图谱．济南：山东科学技术出版社，2000
11 透射电子显微学，黄孝瑛，上海：上海科学技术出版社，1987
12 薄晶体电子显微象的衬度理论，赵伯麟，上海：上海科学技术出版社，1980
13 透射电子显微学，孟庆昌，哈尔滨：哈尔滨工业大学出版社，1998
14 X射线衍射与电子显微分析基础，马咸尧 主编，武汉：华中理工大学出版社，1993
15 高分辨电子显微学在固体科学中的应用，郭可信、叶恒强 主编．北京：科学出版社，1985
16 材料评价的高分辨电子显微方法，进藤大辅、平贺贤二著，刘安生 译，北京：冶金工业出版社，2002
17 Fundamentals of High – Resolution Transmission Electron Microscopy, by: S. Horiuchi, North – Holland, 1994
18 Progress in Transmission Electron Microscopy: I. Concepts and Techniques, Editors: Xiao – Feng Zhang and Ze Zhang, Tsinghua University Press & Springer – Verlag, 1999
19 材料评价的分析电子显微方法，进藤大辅、及川哲夫著，刘安生 译．北京：冶金工业出版社，2001
20 Goldstein, J. I., Newbury, D. E. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. New York: Plenum Press. 1981
21 郭可信等．显微分析技术资料汇编．北京：科学出版社，1978
22 戈尔茨坦（Goldstein, J. I.）等．扫描电子显微镜和X射线微区分析．张请敏，徐濮 编译．天津：南开大学出版社，1988
23 廖乾初，篮芬兰．扫描电镜分析技术与应用．北京：机械工业出版社，1990
24 Randle V., The Measurement of Grain Boundary Geometry, Inst. Phys. Pub., Bristol, 1993
25 Adams BL, Wright SI, Kunze K, Orientation imaging the emergence of a new microscopy, Metall. Trans. 24A (1993) 819-831
26 Krieger-Lassen NC, Automatic high-precision measurements of the location and width of Kikuchi bands in electron backscatter diffraction patterns, J Microsc. 190 (1998) 291-394
27 陈家光，李忠，电子背散衍射在材料科学研究中的应用，理化检验（物理分册），2000，36（2）：71～74
28 郭可信，叶恒强，吴玉琨，电子衍射图在晶体学中的应用．北京：科学出版社，1983
29 文九巴，陈家光等，LINK OPAL系统中断口解理面位向电子背散射衍射测定方法，电子显微学报，1998，17（6）：763
30 陈家光、田青超、季思凯、斯初阳，“丝状斑迹”缺陷的成因，理化检验（物理分册），2002，38（11）：514-517
31 陈家光、李忠，晶体取向显微成象的应用，中国机械工程，2001，12（3）：334～336
32 金振民，结构水引起的榴辉岩变形组构和变形机制，科学通报，2005，50（6）
33 P. Lin, G. Palumbo, U. Erb, KT. Aust. "Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600" [J]. Scr. Metall. Mater. 1995; 33: 1387～1392
34 G. Palumbo and U. Erb. "Enhancing the Operating Life Performance of Lead-Acid Batteries via Grain-Boundary Engineering" [J]. MRS Bulletin. 1990 (11): 27～32
35 M. Shimada, H. Kokawa, Z. J. Wang, Y. S. Sato, I. Karibe. "Optimization of grain boundary character distribution for intergranular corrosion resistant 304 stainless steel by twin-induced grain boundary engineering" [J]. Acta. Mater. 2002, 50: 2331～2341
36 S. Q. Cao, J. X. Zhang, J. S. Wu and J. G. Chen. Mater. Sci. Eng. A, 2005, 392 (1-2): 203～208
37 陈家光，曹圣泉．低碳钢显微结构的EBSD表征．物理测试．2005，23（2）：1～5
38 YAN Ping, MAO Wei-min, Shear bands in magnesium alloy AZ31, Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2004; 14 (5): 851～857
39 M. Mumar., A. J. Schwartz, W. E. King, "Microstructural evolution during grain boundary engineering of low to medium stacking fault energy fcc materials". Acta. Mater. 2002, 50: 2331～2341
40 S. Geier, M. Schreck, R. Hessmer, B. Rauschenbach, B. Stritzker, K. Kunze and B. L. Adams, Appl. Phys. Lett. 65 (1994) 1781
41 Samajdar I, Verlinden B, Van Houtte P, Vanderschueren D, Gamma-fibre recrystallization texture in IF-steel: an investigation on the recrystallization mechanism, Materials Science and Engineering A, 1997
42 Brochu M, Yokota T, Satoh S, Analysis of grain colonies in type 430 ferritic stainless steels by electron back scattering diffraction (EBSD), ISIJ International 37, 1997, (9): 872-877
43 Bouyne E, Flower H M, Lindley T C, Pineau A, Use of EBSD technique to examine microstructure and cracking in a bainitic steel, Scripta Materialia, 39, 1998, (3): 295～300
44 陈家光，李忠，范朝晖等，Ti IF钢显微织构研究，宝钢



－中钢第四次科技交流文集，台湾，1998，85－89

45 谷月峰，林栋梁，陈家光等，定向凝固 Ni_3Al 合金高温变形后的显微组织特征，金属学报，1998，34（4）：351～355

46 孙丽虹，陈家光等，Cu-Zn-Al 形状记忆合金热处理与显微组织结构的关系，稀有金属，1998，22（6）：460～465

47 李香庭．电子探针显微分析的原理及其应用．新型无机材料，1980，8（1）：62

48 内山郁等．电子探针 X 射线显微分析仪．刘济民译．北京：国防工业出版社，1982

49 徐萃章．电子探针分析原理．北京：科学出版社，1990

50 Heinrich，K. F. J.，Newbury，D. E. Electron Probe Quantitation . New York：Plenum Press. 1991

51 （美）E. 利弗森 主编，叶恒强 等译．材料的特征检测（第一部分）．材料科学与技术丛书（第 2A 卷），北京：科学出版社．1998

52 郭祝昆 李香庭．快离子导体中的钠沉积．物理学报，1983，32（3）：406

53 Guo Chukun and Li Xiangting（Li Shantin）．EPMA Study of Fast Sodium Ion Transport．Solid State Ionics，1983，9/10，（North Holl and Publishing Company）

54 李香庭 郭祝昆．固体中离子迁移研究．无机材料学报，1986，1（3）：262

55 郭祝昆 李香庭 陈昆刚．关于β" 氧化铝陶瓷双重结构的形成机理．硅酸盐学报，1987，15（2）

56 Li Xiangting et al．EPMA Quantitative Analysis Method on Glasses．12th InternatiOnal Congress on X-ray optics and Microanalysis．Vol．II 822 1989，Edit by：S．Jaslenska，Poland

57 J. L. Pouchou and F. Pichoir and D. Boivin．Further Improvements in Quantitation Procedures for X-ray Microanalysis ，12th International Congress on X-ray optics and microanalysis，1989，Vol．52-59，Edit by：S．Jaslenska，Poland

58 Newbury，D．E.，Joy，D．E.，Echlin，P.，Fiori，C．E.，Goldstein，J．I．Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis．New York，London：Plenum Press，1986

59 Li Xiangting and Kuo Chukun．A Method for Detedcting Mobile Cation Species and Studying Ion Transport in solids．Solid State Ionics ，1990，40/41：236-238．North-holland（SSI-7）

60 Li Xiangting，Kuo Chukun and Gao Jianhua．EPMA Study on Ion Exchange in Na－"-alumina．JEOL News（Japan），1989，Vol．27E No．1：19－21

61 李香庭．不稳定样品的 EPMA 分析．电子显微学报，1994，13（1）：58～63

62 J．Cai，X．M．Xie，X．T．Li，Y．L．Tain，T．G．Chen and J．K．Guo．Microwave Joining of Y-based Superconductor and Its Microstructure Features．J．Amer．Ceram．Soc.，1994

63 Li Xiangting and Qiao Haichao．Characterazation of Flame-synthesized Diamond by Electron Probe Microanalysis．Material Letters，1992，13．284-286，North-Holla

64 李香庭 乔海潮．微米量级碳晶体的 EPMA 状态分析．电子显微学报，1995，12（4）：336～347

65 李香庭．玻璃的电子探针定量分析方法．国家标准．GB/T 15244-2002（国家标准化委员会 2002－11－11 日发布）2003-06-01 实施

66 李香庭，潭寿洪，钱伟君，陈忠明，高建华，曾毅．SiC-TiB_2 复相陶瓷的 EPMA－EDS 图象分析．无机材料学报，1996

67 Huang minhui，Li xiangting，and Ding Chuanxian．Measurement of Prosity by EPMA-EDS Image Processing．4th China-Korea Symposium on Thin Film Materials 1997．10

68 诸培南 等 主编．无机非金属材料显微结构图册．武汉：武汉工业大学出版社．1994

69 桂立丰，唐汝钧 主编．机械工程材料测试手册（物理金相卷）．沈阳：辽宁科学技术出版社，1999

70 Matousek，V．Hulinsky，R．Metselaar and J．Corish．Quantitative analysis of multicomponent silicate glass by electron microprobe．J.，Pure & Appl．Chem．1990，Vol．62，No．6，pp．1187-1192

71 Bastin，G．F.，Heijliger，H．J．M．Electron Probe Quantitative．Heinrich，K．F．J.，Newbury，D．E．（Eds）．New york：Plenum Press，1991

72 Heinrich，K．F．J.．Electron Beam X-ray Microanalysis．New York：Van Nostrand Reinhold Co.，1981

73 Joseph I．Goldstein，Dale E．Newbury．Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis 3rd edition．Kluwer/Plenum Publishers，New York ，2003



第 11 篇

核技术分析及其他检测与表征技术

主 编 陈世朴 梁 齐

编 写 梁 齐 张骥华 刘文庆
周邦新 杨燮龙 赵振杰
张金仓

审 稿 中国材料工程大典编委会

中国机械工程学会
中国材料研究学会
中国材料工程大典编委会



第1章 离子探针

离子探针分析仪（Ion Probe Analyzer，IPA）又称二次离子质谱（Secondary Ion Mass Spectrum，SIMS），是利用电子光学方法把惰性气体等初级离子加速并聚焦成细小的高能离子束轰击样品表面，使之激发和溅射二次离子，经过加速和质谱分析，分析区域可降低到 1～2 μm 直径和小于 5 nm 的深度，正是适合表面成分分析的功能。SIMS 是表面分析的典型手段之一，与其他方法相比较，有如下特点：①分析灵敏度高，可检测 PPM 的含量，如果采用初级离子束流很大的动态 SIMS，检测灵敏度更可高达 10^{-9} 量级，但灵敏度随元素而不同，其差别可达三个数量级以上；②指纹鉴定性能好，可分析氢及大分子量的离子，若用高分辨率质谱仪不仅能分析同位素，还可区分质量数差别极细的分子离子，只需简单的技术，就可直接测定生物大分子中的氨基酸的排列顺序；③分析的表面性好，尽管 keV 能量的初级离子进入样品较深，但发射的二次离子来自最表面的几层原子；④束斑直径可达 1 μm，并易于获得表面组成的三维分布。

SIMS 用作表面分析时，尽管有着很多优点，但也存在着不足之处，主要缺点是初级离子可能会引起表面状态过多的改变：①二次离子发射本身就表明表面结构的变化，即使采用初级离子束流强度很弱的静态 SIMS，亦使晶面无序化；②绝大部分初级离子注入样品内部；③初级离子不仅会使吸附物脱附，由于类似的作用机理可促进剩余气体的吸附，从而增加样品污染的程度，例如 Si，Al 上的 C，O 沾污；④初级离子使表面处和表面以下的离子相混，从而改变原有成分的深度分布。此外，由于初级和二次离子形成的电场会加剧扩散过程，引起表面偏析。

初级离子轰击产生的二次离子往往只是原有样品的一些碎片，这些碎片（原子或分子离子）可以重新结合而出现一些原有样品并不存在的组成。SIMS 虽然存在上述问题，但由于灵敏度高和表面性好，它在表面成分分析中仍占突出地位，得到了广泛的应用。

1 二次离子发射

SIMS 的工作原理基于离子溅射，一定动能（10^2～10^4 eV）的离子与固体表面原子作二体碰撞，近表面原子接受入射粒子赋予的动量而发生位移，当获得的能量大于结合能时，成为反弹粒子。具有足够动能的反弹粒子与其它（静止或反弹的）原子作进一步碰撞而形成级联过程。近表面反弹粒子的动能在表面法向的分量大于表面势垒时，即可逸出固体表面而进入真空。溅射过程由溅射产额 Y 描述：

$$Y = \frac{\text{出射的二次粒子数目}}{\text{入射粒子数目}} \qquad (11.1\text{-}1)$$

式中，出射粒子数是特定原子的各种荷电状态（包括中性的）粒子数的总和，其中中性粒子占绝大多数，离子只占百分之几。对不同情况，Y 可以分布从 10^{-5}～10^3，其典型值为1～5，它与入射粒子的能量、动量、样品的晶体学特征和结合能等有关。出射粒子有很宽的动能分布，还可处于不同的激发态或荷电状态 q，它有各向异性的空间分布。Y 由微分产额描述时，SIMS 测量的是荷电状态为 q 的粒子在一定能量范围 ΔE 和一定的接受立体角 $\Delta\Omega$ 内的溅射产额。

入射粒子的能量足以使反弹粒子处于激发态，其中一部分处于电离态。离子直接发射至真空而成为二次离子的概率极小，因为在固体内离子复合成中性原子以前的存活时间远短于它们输运到表面所需的时间。发射到真空中的二次离子只能是中性原子在表面附近电离的结果。由此可见，二次离子的发射机理可分成溅射和电离两个相对独立的过程。了解电离过程对 SIMS 的定量分析有重要意义。目前主要存在两种模型，一是原子碰撞引起的电子激发，发射原子中处于激发态的电子与电离轨道电子相互作用形成自电离。另一是发射原子中的电子与固体价电子之间的隧道共振形成的电离。实验表明近邻原子的激发态对离子发射有不可忽视的作用。总之，发射的二次离子在固体和真空界面的两侧都处于动力学环境中，涉及原子内和原子间的多重微扰，其基本物理过程还没有清晰的模型。

2 SIMS 分析

SIMS 用作表面组成的指纹鉴定时，从质谱峰位的质量数可确定二次离子所属元素或化合物。分析固体表面的组成时，所用的标准谱可以是具有同位素相对丰度的元素周期表，或一般的质谱表。识别化合物时，可查阅标准质谱图，例如美国材料测试协会（ASTM）的 Index of Mass Spectral Data 或其他质谱数据库。

通用的四极质谱仪的分辨率较低，同位素给元素鉴定带来困难，但多数试样的同位素具有自然丰度，借助标准丰度比可以摆脱这种干扰。

实际获得的谱图比预期中的复杂，二次发射中存在多重电离粒子、多原子集团的粒子等，由于质谱仪只测定质荷比（m/e）的值，谱峰数目大为增加，这些二次粒子相对于单原子单次电离粒子的强度缺乏恒定的比值，一般识谱只对少数几个特征峰感兴趣，然而很多有用的信息往往与非特征峰有关。

SIMS 定量分析的原理可以表示为：

$$I_i = G I_p C_i Y_i \alpha_i \qquad (11.1\text{-}2)$$

式中，I_i 为 i 种二次离子流强度；G 为质谱仪的传输效率，与抽取场、分析器透射率等因素有关；I_p 为初级离子流强度；C_i 为 i 种原子的百分浓度；Y_i 为溅射产额；α_i 为电离几率。但用此式做定量分析并不容易，因为 $Y_i\alpha_i$ 是多个因子的复杂函数，表面的沾污使 SIMS 的定量分析难以进行。

由于 Y 和 α 缺乏有效的理论计算法，通常以经验方法作 SIMS 定量分析，标准试样法和灵敏度因子法仍是流行的方法。标准试样法用已知浓度的样品测量二次离子的强度比，得出浓度对强度的工作曲线，对低浓度杂质，双对数的工作曲线在 2～3 个数量级的动态范围内有很好的直线关系。灵敏度因子法从已知的 C_i 和测定的 I_i，对不同元素确定相对的 $Y_i\alpha_i$，利用相对灵敏度因子可得到各组成的百分浓度。由于存在基体效应和化学效应，相对灵敏度因子是一个易变的量。尽管如此，由灵敏度因子法得出的结果对多数样品其误差不大于两倍，对痕量分析这是足够有效的，计及基体效应的灵敏度因子法可使相对误差低于 20%。对一些研究得较多的基体材料（例如玻璃和半导体），用工作曲线法已获得 2%误差的精确度。

3 实验设备和方法

用于表面研究的设备除了表面分析基本设备外，其特定装备是初级离子源和质量分析器。工作原理见图 11.1-1。



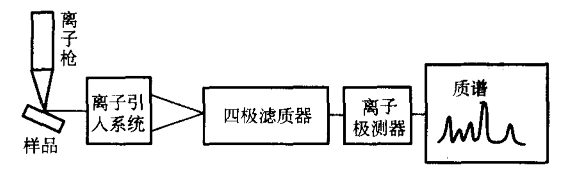


图 11.1-1　二次离子质谱原理图

传统的初级离子源是热电子离化惰性气体的离子枪，离子能量由加速电场控制。离子束有相应的离子光学系统调节亮度和聚焦，还有一对偏转板使离子束作适度的二维移动。如果加上 Wien 滤质器纯化初级离子，可免除杂质（往往是 H_2O 等引起的各种初级离子）和中性原子造成的严重后果。另一种比较常用的离子源是双等离子体管，这种空心阴极离子源可提供活泼气体（例如氧）的初级离子，还具有束流亮度高、能量单色性好的优点，适于分析痕量元素。目前发展的液态金属离子源是钨针尖蒸上 Cs，Ga，In，Sn 或 Au，略为加热钨丝并以较低电场作离子发射，可获得亮度高、束斑极小的重离子，侧向分辨率可达亚微米量级。

高分辨率的质量分析器是磁分析器。具有一定动能的带电粒子在磁场中受到洛伦兹力的作用而偏转，在固定位置的狭缝处可接收到一定质量的粒子。改变磁场强度可对质量作扫描。这种分析器的质量色散率与质量数成反比。高的质量分辨率要求进入分析器的二次离子有好的能量单色性，这可由前级静电分析器进行能量滤波来实现。在表面研究中，常用的质量分析器是四极质谱计，它避免了泄露磁场对电子能谱仪中其他设备的干扰，而且结构紧凑，易于安装，它由四根对称安装的圆电极杆构成，二对电极加上同步扫描的直流和高频电场，离子在四极电极所包围的空间内沿中心轴所作的惯性行进中，随高频电场作横向振荡运动，只有一定的质荷比的离子以稳定的振荡轨迹通过四极杆而进入探测器，其它离子由于不稳定轨迹在经历了一定距离后撞向四极杆。这种分析器所分析的质荷比 m/e 与四极杆上电位成线性关系，而质量分辨率与质量数无关，它只与交直流电压的比值有关。第三种质量分析器是飞行时间谱仪，它近乎全部透射，能测量高次电离的弱讯号，但要求二次离子是脉冲讯号。如在大的加速场下抽取，并作长距离飞行可获得高的分辨率。另一特点是录谱时间极短，但测量的电子学设备要求较高。

普通的质谱仪只接收一定能量范围和一定立体角内的二次离子。好的 SIMS 设备能测量二次离子的能量谱，不同离子有各自的能量分布，利用能谱容易把相同质量的不同离子作选择性接收，在一定程度上解决干扰问题。定量分析时用能量积分的离子计数可减少误差。离子能量谱还可以用来研究离子发射机理。高分辨率能谱需要由静电型能量分析器或离子光学阻挡栅来实现。对能谱要求不很高时，改变样品的电位从而改变抽取场的大小，就可获得能谱，此法简便可行，但能量标定不严格，而且能谱在低能端的计数被放大。

初级离子在常用能量范围内，二次离子发射有明显的各向异性角分布。试样的角度定位对测量结果的重复性很重要，对粗糙表面应注意遮蔽效应。

SIMS 的静态和动态两种模式有相当不同的功用，然而两者之间没有严格的界限，原则上以溅射速率区分，当初级离子束流密度约为 10^{-9} A/cm^2，能量在 0.5～3 keV 范围内，溅射速率约为 0.3 nm/h，此时两个初级离子撞击表面的平均距离为 10 nm，考虑到个别级联碰撞的平均作用半径为 2 nm，从而可认为入射离子对表面几乎没有扰动。当然仍可发生一定程度的原子混合效应。对静态 SIMS 的运行，还要求较好的背景真空度，避免剩余气体对样品的化学作用或对质谱的干扰。高纯度 $AgNO_3$ 清洁表面在 1×10^{-8} Pa 背景真空度下得出的 SIMS 如图 11.1-2。为了使周围剩余气体的吸附速率小于离子溅射的脱附速率，从而保持表面的清洁，要求背景气体压强 p（Pa）$<<j$（A·cm^{-2}），其中 j 为初级离子束流密度，得出此不等式时假定剩气的黏附系数 $s\approx1$ 和溅射产额 $Y\approx1$。由此可见，过分静态的运行亦不可取，只有选择恰当的初级离子束流密度和能量，才能达到既不出现明显的表面损伤，又可避免表面的沾污。

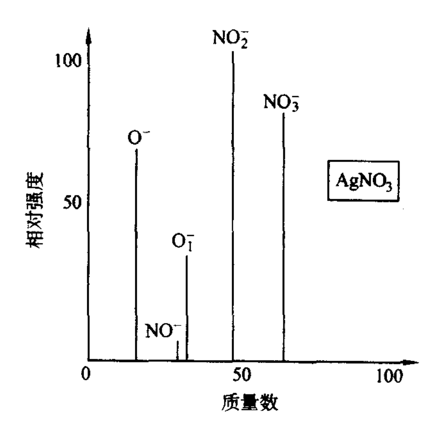


图 11.1-2　$AgNO_3$ 的二次离子质谱图

动态 SIMS 都用作表面成分的深度分布剖析，由于初级离子兼做刻蚀源，所以不必考虑择优溅射效应。但需考虑刻蚀陷口的边缘效应，它会降低深度分析的精确度。为此可将初级离子作光栅扫描。此外，需滤除初级束中的中性（非聚焦）成分，同时还应减小二次离子抽取透镜的像平面孔径。最后，还需采用适当的措施以减小陷口边缘对底部的再沉积，采用上述措施后，其测量的动态范围可达 6 个数量级。这对 H 的深度剖面分析很重要，可以不必解决剩气引起的 H 沾污而只需增加溅射速率就可获得大的动态范围。动态 SIMS 可采用 O_2^+，O^- 和 Cs^+ 作初级离子，而不必担心这些活泼元素的不利影响。O_2^+ 与 O^- 对电正性元素有极高的分析灵敏度，而 Cs^+ 对电负性元素有利。对 Si 后者的溅射速率比前者大 2 倍，对 GaAs 大 5 倍。如果束流密度在表面达到饱和时，可使基体效应大大减小。没有专门的氧离子枪时，可在超高真空中引入 O_2 亦有类似的作用。有关相对灵敏度可查阅相关手册。

近年来对溅射中性粒子质谱日益重视。其工作原理与 SIMS 基本相同。初级离子溅射出表面的大量中性粒子被激光或电子束在靠近表面处电离。这种后电离过程的 α 值虽大于直接发射的二次离子的，但由于接收角等传输问题最终得出的 Gα 因子与 SIMS 的相仿，为此还需把直接发射的二次离子引去。中性粒子质谱的有效 α 虽然不大，但它的重要优点是 α 值很少受基体效应影响，对一些合金和半导体的分析表明，相对误差可低至 2%。

分析绝缘试样时，同时要考虑荷电效应，通常采用电子中和枪，或初级离子为负离子，或其他增加试样表面电导的方法。或者采用快速原子轰击（FAB）质谱，它不仅使荷电效应减至最小，还由于高速原子适用于高的离子抽取场而有利于非挥发有机化合物的分析。

顺便指出，四极质谱计通常带有一个小电离室，从而可用作剩余气体分析器，能有效地检验超高真空系统。根据经验，从剩余气体的组成可分析系统真空度不佳的原因。

编写：梁　齐（上海交通大学）



第 2 章　材料的内耗及表征

1　内耗的基本原理

1.1　弹性和滞弹性

（1）弹性

在外应力的作用下，固体会产生应变，对于一个弹性体，应力和应变之间的关系符合线性、瞬时性和唯一性三个条件，即应力（σ）和应变（ε）符合虎克定律：

$$\sigma = M\varepsilon \qquad (11.2\text{-}1)$$

$$\varepsilon = J\sigma \qquad (11.2\text{-}2)$$

式中，M 称弹性模量，J 为顺服系数，它们都为四阶张量，具有 81 个分量。在纯切变和单向拉伸或单向压缩下，可用（11.2-1）式来描述。M 在正应力时以杨氏模量 E 表示；在切应力下以切变模量 G 表示。

（2）滞弹性

应力和应变之间的关系不符合线性、瞬时性和唯一性三个条件，应变的位相总是落后于应力的位相，应力（σ）和应变（ε）不符合虎克定律，应力和应变的关系：

$$\sigma = \sigma_0 e^{i\omega t} \qquad (11.2\text{-}3)$$

ω 是外界振动角频率

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon'' \qquad (11.2\text{-}4)$$

ε 是固体在外应力 σ 作用下的相应的应变

完全弹性固体：$\varepsilon'' \equiv 0$，

$$\varepsilon' = \frac{\sigma}{M_u} = \frac{\sigma_0 e^{i\omega t}}{M_u} = \varepsilon'_1 e^{i\omega t} \qquad (11.2\text{-}5)$$

$\sigma \sim \varepsilon$ 单值，同相，无阻尼或内耗。M_u 称完全弹性模量。

滞弹性时固体：$\varepsilon'' \neq 0$，$\sigma \sim \varepsilon$ 非单值，不同相，产生内耗。ε''为非弹性应变可分解为：ε''_1 与 σ 同相；ε''_2 滞后 σ 90°。

$$\varepsilon'' = (\varepsilon''_1 - i\varepsilon''_2)e^{i\omega t} \qquad (11.2\text{-}6)$$

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon'' = (\varepsilon'_1 + \varepsilon''_1 - i\varepsilon''_2)\ e^{i\omega t} = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \qquad (11.2\text{-}7)$$

式中，ϕ 为滞后角，见图 11.2-1。

$$\tan\phi = \frac{\varepsilon''_2}{\varepsilon'_1 + \varepsilon''_1} \approx \frac{\varepsilon''_2}{\varepsilon'_1} \qquad (11.2\text{-}8)$$

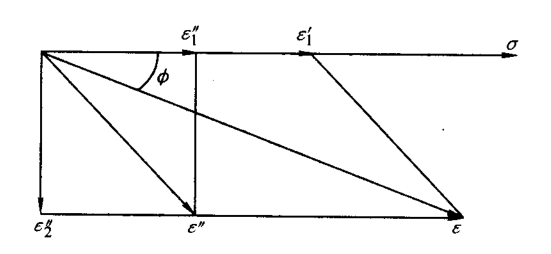


图 11.2-1　应变落后与应力示意图

1.2　内耗与模量亏损

振动一周的能量损耗，即滞后回线的面积：

$$\Delta W = \int_0^{2\pi/\omega} R_e\sigma(R_e\varepsilon)'\mathrm{d}t = \pi\sigma_0\varepsilon_0\sin\phi \qquad (11.2\text{-}9)$$

（σ，ε）都取实部。

总振动能：

$$W = \frac{1}{2}\sigma_o\varepsilon_o \qquad (11.2\text{-}10)$$

定义内耗：

$$Q^{-1} = \frac{1}{2\pi} \times \frac{\Delta W}{W} = \sin\phi \approx \tan\phi \approx \frac{\varepsilon''_2}{\varepsilon'_1} \qquad (11.2\text{-}11)$$

复模量：

$$M^* = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\sigma_0}{(\varepsilon'_1 + \varepsilon''_1 - i\varepsilon''_2)} \approx \frac{\sigma_o}{(\varepsilon'_1 + \varepsilon''_1)}(1 + i\tan\phi) = M(1 + i\tan\phi) \qquad (11.2\text{-}12)$$

M 称动力学模量，即实验所测得的模量。

$M_u = \frac{\sigma_o}{\varepsilon'_1}$ 称完全弹性模量。

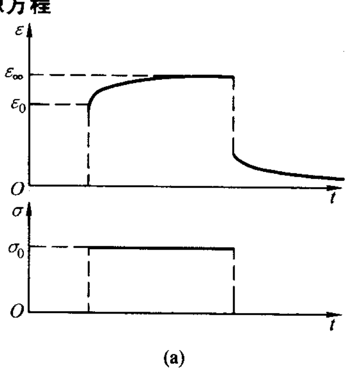
完全弹性模量（未弛豫模量）M_u > 实验所测得的动力学模量 M，称为模量亏损，表示为：

$$\Delta M/M = \frac{(M_u - M)}{M} = \frac{\varepsilon''_1}{\varepsilon'_1} \qquad (11.2\text{-}13)$$

可见，由于非弹性应变的存在，必然会产生内耗和模量亏损，其中与应力同相位的非弹性分量 ε''_1 形成模量亏损，而落后于应力 90°的非弹性应变分量 ε''_2 产成内耗。

1.3　弛豫时间与金属的弛豫谱

1.3.1　弛豫方程



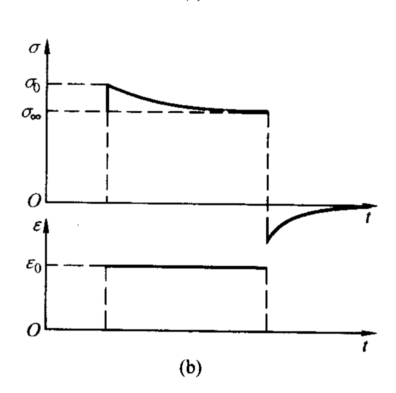


图 11.2-2　（a）应变弛豫和（b）应力弛豫过程示意图

在应变弛豫（图 11.2-2）中，应变 ε 对平衡值 ε（∞）的偏离越大，则向平衡趋近的弛豫速率 $\dot{\varepsilon}$ 也越大：

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{\tau_\sigma}[\varepsilon(\infty) - \varepsilon] \qquad (11.2\text{-}14)$$

同理，应力弛豫中，应力 σ 对平衡值 σ（∞）的偏离越大，则应力弛豫速率 $\dot{\sigma}$ 也越大，即

$$\dot{\sigma}=\frac{1}{\tau_\varepsilon}[\sigma(\infty)-\sigma] \quad (11.2\text{-}15)$$

式中 τ_σ 为恒应力下的应变弛豫时间；τ_ε 为恒应变下的应力弛豫时间，都是具时间因次的材料常数。

最终的应力和应变应服从虎克定律：

$$\sigma(\infty)=M_R\varepsilon(\infty) \quad (11.2\text{-}16)$$

将式（11.2-14）和式（11.2-15）代入式（11.2-16）则得弛豫方程：

$$\sigma+\tau_\varepsilon\dot{\sigma}=M_R(\varepsilon+\tau_\sigma\dot{\varepsilon}) \quad (11.2\text{-}17)$$

M_R 称弛豫模量。将式（11.2-17）在 Δt 时间中积分，有

$$\int_0^{\Delta t}\sigma dt+\int_0^{\Delta\sigma}\tau_\varepsilon d\sigma=\int_0^{\Delta t}M_R\varepsilon dt+\int_0^{\Delta\varepsilon}M_R\tau_\sigma d\varepsilon$$

令 $\Delta t\to 0$，则得 $\tau_\varepsilon\Delta\sigma=M_R\tau_\sigma\Delta\varepsilon$，$\Delta\varepsilon$ 是在 Δt 内的增量，时间很短，可认为未发生弛豫过程，则 $\Delta\sigma/\Delta\varepsilon$ 等于 M_u，因此有

$$\frac{M_u}{M_R}=\frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon} \quad (11.2\text{-}18)$$

1.3.2 弛豫时间

由于滞弹性过程应变落后于应力，故当材料受力而应变保持恒定时，初始应力中的一部分以指数形式发生弛豫，当应力保持恒定时，应变同样以指数形式趋向于一渐近值。这种导致材料内部过程趋于平衡态的“重构”的平均时间看成是表证固体的一个独立参数，称为弛豫时间 τ，只要在弛豫过程中包含任何一种原子的运动，则弛豫时间将强烈地依赖于温度，并遵循阿伦尼乌斯（Arrhenius）方程：

$$\tau=\tau_o e^{H/RT}=\frac{1}{\omega_o}e^{H/RT} \quad (11.2\text{-}19)$$

式中，H 为扩散激活能；R 为气体常数；τ_o 由材料决定的常数；ω_0 为测量频率；T 为绝对温度。

将 $\sigma=\sigma_o e^{i\omega t}$ 和 $\varepsilon=\varepsilon_o e^{i(\omega t-\phi)}$ 代入式（11.2-12）得：

$$M^*=\frac{\sigma}{\varepsilon}=\frac{M_R}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}(1+\omega^2\tau_\varepsilon\tau_\sigma)\times\left[1+i\frac{\omega\tau_\sigma-\omega\tau_\varepsilon}{1+\omega^2\tau_\sigma\tau_\varepsilon}\right]$$

对照式（11.2-12）$M_*=M(1+i\tan\phi)$，可见虚-数部分代表内耗

$$Q^{-1}=\tan\phi=\frac{\omega\tau_\sigma-\omega\tau_\varepsilon}{1+\omega^2\tau_\sigma\tau_\varepsilon} \quad (11.2\text{-}20)$$

$$M=\frac{1+\omega^2\tau_\varepsilon\tau_\sigma}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}M_R \quad (11.2\text{-}21)$$

定义 $\tau=\sqrt{\tau_\varepsilon\tau_\sigma}$，并有关系 $\frac{M_u}{M_R}=\frac{\tau_\sigma}{\tau_\varepsilon}$，可得

$$Q^{-1}=\frac{M_u-M_R}{\sqrt{M_uM_R}}\times\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}=\Delta_M\times\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (11.2\text{-}22)$$

这里 $\Delta_M=\frac{M_u-M_R}{\sqrt{M_uM_R}}$ 为弛豫强度。代入 $\tau\approx\tau_\varepsilon\approx\tau_\sigma$，动力学模量

$$M=\frac{M_R}{1+\omega^2\tau_\varepsilon^2}(1+\omega^2\tau_\varepsilon\tau_\tau)=M_u-\frac{M_u-M_R}{1+\omega^2\tau^2} \quad (11.2\text{-}23)$$

模量亏损

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{M_u-M}{M}=\frac{M_u-M_R}{\sqrt{M_uM_R}}\times\frac{1}{1+\omega^2\tau^2}=\Delta_M\times\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} \quad (11.2\text{-}24)$$

1）$\tau\omega\gg 1$，$\frac{1}{\omega}\ll\tau$，振动一周的时间 $\ll\tau$，不发生弛豫，近似完全弹性情况。

$$Q^{-1}\to 0,\ M\to M_u,\ \frac{\Delta M}{M}\to 0$$

2）$\tau\omega\ll 1$，$\frac{1}{\omega}\gg\tau$，虽有弛豫，但很快就弛豫完毕，每一瞬时的应变都→平均值。

3）$\tau\omega=1$，$Q^{-1}\to Q^{-1}_{max}$，由于弛豫通过扩散进行，弛豫时间 τ 有关系

$$\tau=\tau_o e^{H/RT},\ \ln\omega\tau=\ln\omega\tau_o+\frac{H}{RT}$$

H 为扩散激活能，内耗峰温处的 $\tau\omega=1$，改变频率 ω，利用 $\ln\omega\tau=\ln\omega\tau_o+\frac{H}{RT}$ 关系可得 $\ln\frac{\omega_2}{\omega_1}=\frac{H}{R}\left(\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right)$，由 $\ln\omega\sim 1/T_m$（峰图）作图，可得激活能 H。

图 11.2-3 是工业纯铁中碳内耗峰随频率升高，峰温向高温移动的情况，这对测定碳的扩散激活能和判断内耗峰形成的机制有重要意义。

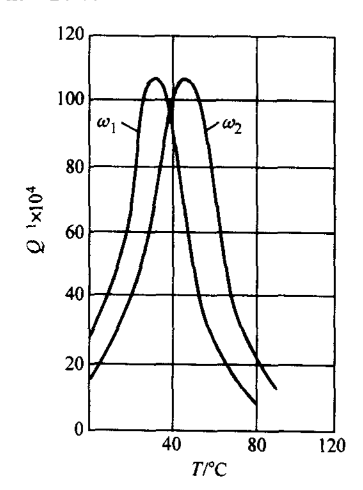


图 11.2-3 当振动频率改变时（$\omega_2>\omega_1$）工业纯铁中碳峰的位置变化

1.3.3 金属的弛豫谱

固体材料中存在各中缺陷，各个缺陷都会形成内耗，并具有不同的弛豫强度和弛豫时间，可以找到一系列满足 $\omega\tau=1$ 的条件的内耗峰，形成类似光谱的对弹性应力波的吸收谱，这些内耗峰可以成为该材料的弛豫谱，如图 11.2-4 所示。

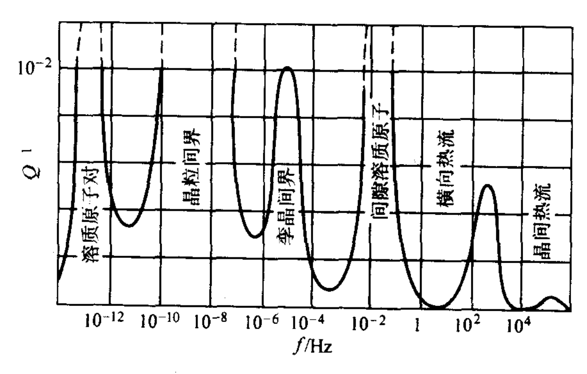


图 11.2-4 室温下-固体材料的典型弛豫

2 内耗的类型—对应不同内耗机理和模型，有不同的应力应变方程

2.1 弛豫型（滞弹性）内耗

去载或加载时应力和应变不是在瞬时达到平衡值，而有弛豫过程，其原理如 1.3 节所述。内耗的特征是：内耗与应



变振幅无关，而与振动频率有关。

内耗以式（11.2-22）表示

$$Q^{-1}=\frac{M_u-M_R}{\sqrt{M_uM_R}}\times\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}=\Delta_M\times\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\tag{11.2-25}$$

$$\tau\omega=1,\quad Q^{-1}\rightarrow Q^{-1}_{max},$$

通过测量频率的改变，利用 $\ln\omega\tau=\ln\omega\tau_0+\frac{H}{RT}$ 关系，可求得对应产生内耗的激活能 H。

2.2 静滞后型（非滞弹性）内耗

特征：内耗与应变振幅有关，与频率无关，应力-应变成多值，去载后有永久变形，加反向载荷才可使应变回复到零，应力-应变关系成-磁滞回线，如图 11.2-5 所示。

内耗通过回线的面积来计算。

$$Q^{-1}=\frac{1}{2\pi}\times\frac{\Delta W}{W}\tag{11.2-26}$$

ΔW 是回线的面积

$$W=\frac{1}{2}\sigma_0\varepsilon_0$$

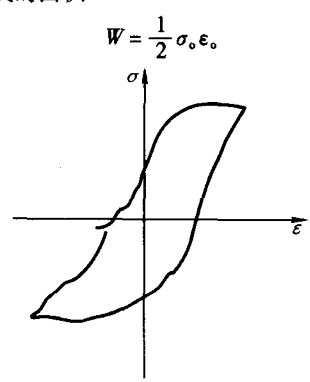


图 11.2-5　静滞后回线示意图

2.3 共振型内耗

特征：内耗与频率有关，与振幅无关，类似滞弹性型内耗。

与滞弹性不同处，虽有 $\omega\tau=1$ 的关系，ω 改变对温度的改变比滞弹性小得多。

由钉扎位错在应力下发生强迫扰动所形起。方程：

$$A\frac{\partial^2\xi}{\partial t^2}+B\frac{\partial\xi}{\partial t}-C(\xi)=F_0e^{i\omega t}\tag{11.2-27}$$

上式第一项为惯性力，第二项为粘滞阻尼力，第三项是回复力，$F_0e^{i\omega t}$ 外力。

ξ 是平衡位置的位移，A 振子的有效质量，B 阻尼系数。共振是内耗达最大。

$$Q^{-1}=\frac{\Delta_M\omega\tau}{(1-\omega^2/\omega_0^2)^2+\omega^2\tau^2}\tag{11.2-28}$$

$$\frac{\Delta M}{M}=\frac{\Delta_M(1-\omega^2/\omega_0^2)}{(1-\omega^2/\omega_0^2)+\omega^2\tau^2}\tag{11.2-29}$$

3 内耗的量度原理

3.1 共振系统法

系统组成：弹性（或滞弹性）元件试样。

惯性元件在系统中改变频率，保证系统振动（图 11.2-6）。

$$M^*=M(1+i\tan\phi)$$

$$F_S=k^*x=k(1+i\tan\phi)$$

（1）自由衰减（$F_a=0$）

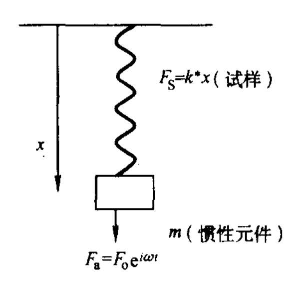


图 11.2-6　共振系统示意图

运动方程 $m\ddot{x}+k(1+i\tan\phi)x=0$　(11.2-30)

试探解 $x=x_0e^{i\omega_0(1+i\delta/2\pi)}$ $\delta=\ln\frac{x_1}{x_2}$ 称对数减缩量，x_1x_2 相邻二次振幅

可得 $Q^{-1}=\tan\phi=\frac{1}{\pi}\times\delta=\frac{1}{\pi}\times\ln\frac{A_n}{A_{n+1}}=\frac{1}{n\pi}\times\ln\frac{A_1}{A_{n+1}}$　(11.2-31)

（2）强迫振动（$F_a=F_0e^{i\omega t}$）

运动方程 $m\ddot{x}+k(1+i\tan\phi)x=F_0e^{i\omega t}$　(11.2-32)

方程解 $x_0^*=(F_0/m)/[(\omega_r^2-\omega^2)+i\omega_r^2\tan\phi]$

共振时 $\omega_r^2=\omega$，x_0^* 最大

系统共振频率 $\omega_r=(\frac{k}{m})^{1/2}$

振幅平方值 $x_0^*\tilde{x}_0^*=(F_0/m)^2/[(\omega_r^2-\omega^2)^2+\omega_r^4tg^2\phi]$

可解得 $Q^{-1}=\tan\phi=\frac{\omega_2-\omega_1}{\omega_r}$，$\omega_2/\omega_1$：振幅 $\sqrt{2}/1$　(11.2-33)

$Q^{-1}=\tan\phi=\frac{\omega_2-\omega_1}{\sqrt{3},\ \omega_r}$，$\omega_2/\omega_1$：振幅 2/1　(11.2-34)

3.2 波传播法

行波的弹性波波动方程 $\rho\ddot{u}=M^*(\frac{\partial^2u}{\partial x^2})$，$u=u_0e^{-\alpha x}e^{i\omega(t-\frac{x}{V})}$　(11.2-35)

式中，衰减系数 $\alpha=\frac{1}{x_2-x_1}\ln(\frac{u_1}{u_2})$，Np/cm；或 $\alpha=\frac{20}{x_2-x_1}\ln(\frac{u_1}{u_2})$，dB/cm；$u_1$，$u_2$ 是两个相邻脉冲回波的振幅；$x_2-x_1=2L$，L 是波传播方向的长度。

弹性波波速 $V=\sqrt{\frac{M_1}{\rho}}$，$M^*=M_1+iM_2$

定义，$\delta=\lambda\alpha=\frac{V}{f}\alpha$，$\lambda$ 是弹性波波长

内耗 $Q^{-1}=\frac{1}{\pi}\delta=\frac{V\alpha}{\pi f}=\frac{2V\alpha}{\omega}$　(11.2-36)

3.3 滞后回线

用于较低频率测量，测回线面积 ΔM，自由振动的本征频率或强迫振动的共振频率正比于弹性模量的平方根，可得：

$$\frac{\Delta M}{M}=2\frac{\Delta f}{f}\tag{11.2-37}$$

4 内耗的测量方法和仪器装置

材料内耗的表征和测量通常需满足在宽广的频率、振幅、温度或磁场的条件，不同的要求需要不同的设备和仪器，特殊的要求需增加附加的装置。一般按振动频率可分为：低频（10^{-5}～几十赫）、中频（千赫）和高频（兆赫）三类。

4.1 扭摆法——低频范围的测量

20世纪40年代葛庭燧将扭摆应用于研究金属中的非弹性



现象，创造了葛氏摆，延用至今，奠定了现今低频下内耗测量仪的基础。

图 11.2-7 为葛氏摆示意图，夹头 1，悬挂试样 2，竖杆 4，横杆 5 和重块 6 组成惯性元件，重块 6 沿横杆 5 移动可调节摆动频率，下部的阻尼油杯可改善竖杆的横振动影响，光源 7 的光束通过按装在横杆上的镜子 8 反射到标尺 9 计录摆动振幅的变化，炉子 3 可加热试样 2 测量不同温度下的内耗和模量。

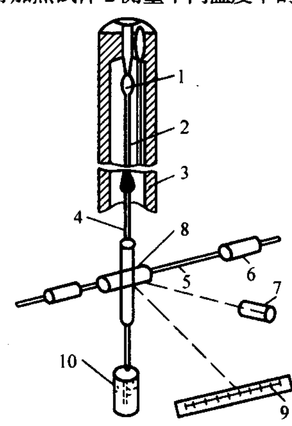


图 11.2-7 低频扭摆仪示意图

如将试样置于摆动元件的下面，则为倒扭摆内耗设备，现在使用或制造的低频扭摆仪都采用倒扭摆的结构，如图 11.2-8 所示。

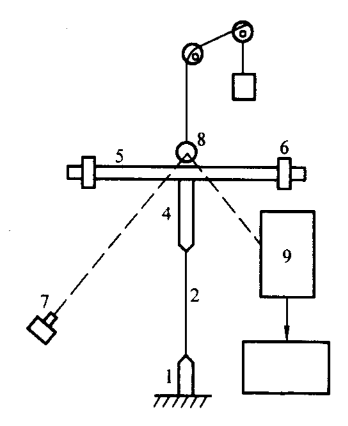


图 11.2-8 低频倒扭摆

在此原理基础上，目前的低频扭摆仪，都配上了计算机、传感器、通过电磁铁吸动摆杆，进行自动控制，自动测量和自动记录。

通过一些附加的装置，这种低频扭摆仪还可实现附加外应力或外磁场条件下材料内耗和模量的测量。

目前在这类低频扭摆仪上可实现自由衰减和强迫振动二种测量，自由衰减的测量精度较高。

1）自由衰减法　自由衰减的振动曲线如图 11.2-9 所示。由 3.1.1 节可知，自由衰减的内耗为

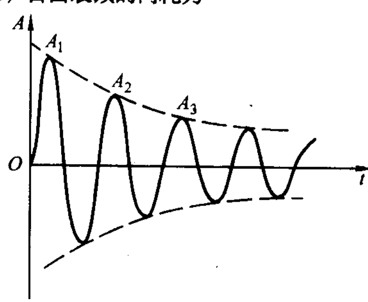


图 11.2-9 自由振动的衰减曲线

$$Q^{-1}=\tan\phi=\frac{1}{\pi}\delta=\frac{1}{\pi}\times\ln\frac{A_n}{A_{n+1}}=\frac{1}{n\pi}\times\ln\frac{A_1}{A_{n+1}}$$

2）强迫振动法　由式（11.2-32）对一正弦型的

$$F=F_0\exp[i(\omega t+\phi_\sigma)]=(F_1+iF_2)e^{i\omega t}\qquad(11.2\text{-}38)$$

$$x=x_0\exp[i(\omega t+\phi_\varepsilon)]=(x_1+ix_2)e^{i\omega t}\qquad(11.2\text{-}39)$$

$$Q^{-1}=\tan\phi=\tan(\phi_\sigma-\phi_\varepsilon)=\frac{x_2F_1-x_1F_2}{x_1F_1+x_2F_2}\qquad(11.2\text{-}40)$$

现在一种动态机械分析系统（dynamic mechanical analyzer），简称 DMA 可在温度 $-150\sim600$℃范围，频率 $10^{-2}\sim200$ Hz 范围做共振测量，是一种成熟的仪器，但其背景内耗较高，对高阻尼材料比较适合。

无论低频扭摆或 DMA 都可同时获得内耗和动力学模量的结果。

4.2 共振棒法—中频范围的测量

共振棒法无低频扭摆中的辅助的惯性元件，通常把试样制成等截面的棒状或片状，在特定的支承下，由外部提供频率可变的激发信号。按不同的状态，试样可以实现纵振动，横振动和扭振动。振动频率与试样的几何尺寸有关，圆柱试样的扭振动和纵振动模式的频率主要决定于试样的长度，其频率范围一般在 $10^4\sim10^6$ Hz。横振动模式的频率在 $3\times10^2\sim10^4$ Hz，取决于试样的长度和直径或横截面。在用自衰减法时，试样达到共振状态后，切断外部的信号源，记录衰减曲线，和低频扭摆类似的公式计算内耗。在强迫振动条件下，可记录不同频率信号下所测得的强迫振动不同频率的振幅值，绘出图 11.2-10 的共振曲线，以式（11.2-33）或（11.2-34）计算内耗。

$$Q^{-1}=\tan\phi=\frac{\omega_2-\omega_1}{\omega_r},\quad Q^{-1}=\tan\phi=\frac{\omega_2-\omega_1}{\sqrt{3}\omega_r}$$

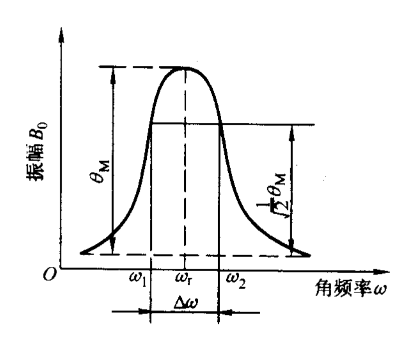


图 11.2-10 共振曲线

通常用电振荡作为激发信号源，再把电振荡转换成试样的机械振动，再用同一种放式或不同的放式将机械振荡转换成电振荡信号记录下来计算内耗和模量。通常的激发和接收方式有Ⅰ静电法、Ⅱ涡流法、Ⅲ电磁法和Ⅳ压电晶体法。

图 11.2-11 是共振棒法内耗测量原理图。

系统被抽真空的情况下，系统的阻尼仅来于支点，背景内耗可低于 10^{-4} 数量级。

4.3 超声脉冲回波法——高频下点阵内耗测量

图 11.2-12 显示在兆频范围内超声脉冲法测量，高频发生器的共振频率将脉冲发给具有表面镀银层 2 的石英晶片 1，石英晶片将脉冲转换成机械振动，通过过渡层 3 传到试样 4，在试样中产生往复的超声波。这种超声波经多次反射最后消失。回波信号的衰减情况度量了试样的内耗，反映试样中超声波的阻尼。



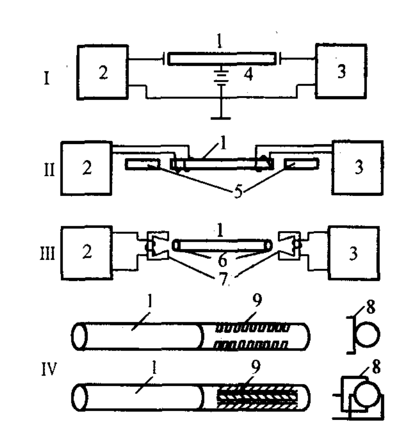


图 11.2-11　共振棒法内耗测量装置原理示意图
1—试样；2—信号源；3—接收器；4—偏压；5—磁棒；6—铁磁片；7—电磁铁；8—电极；9—石英

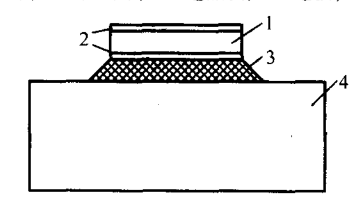


图 11.2-12　超声回波装置
1—试样；2—信号源；3—接收器；4—偏压；5—磁棒
6—铁磁片；7—电磁铁；8—电极；9—石英

5　缺陷的内耗表征

5.1　点缺陷的内耗——零维缺陷

点缺陷是零维缺陷，一种为基本点缺陷：如自间隙和外来间隙、空位、替代原子等，另一类称复合点缺陷：如间隙原子对、替代-间隙原子对、空位对、空位-间隙对等。在无外力时，这些点缺陷处于无序分布状态，施加外力时，晶体学位置的能量状态出现差异，点缺陷将重新分布，称为应力有序。交变应力作用下，缺陷的这种应力有序过程是一种微扩散行为。由弛豫时间和扩散系数的关系可求出 D：

$$D = a^2/36\tau \qquad (11.2\text{-}41)$$

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{H}{kT}} \qquad (11.2\text{-}42)$$

这里 τ 是弛豫时间，H 为扩散激活能。

（1）体心立方金属中的间隙原子内耗—— Snock 峰

在 α-Fe 中，应力诱发碳，氮等间隙原子微扩散是 C，N 在 α-Fe 中八面体间隙的应力感生有序引起，称 Snock 峰，是斯诺克在 20 世纪 40 年代首先发现，并给与解释。其峰高与间隙原子数 n 成正比，如果发生沉淀，峰高随至下降，峰高反比于沉淀量，可推测沉淀机制，可研究间隙原子在 bcc 金属中的溶解度脱溶沉淀的动力学过程。

图 11.2-13 显示间隙原子在 bcc 晶体中处于八面体(虚线)的中心 1 处，应力作用下，间隙原子可从 1⇔2 或 1⇔3 的位置来回跳动，产生 Snock 峰。体心立方金属中各种间隙原子的斯诺克弛豫的参数列于表 11.2-1 中。

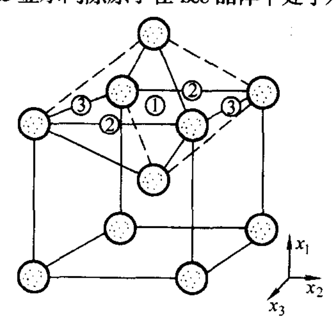


图 11.2-13　bcc 中的间隙

表 11.2-1　体心立方金属中各种间隙原子的斯诺克弛豫的参数①

金属	H/eV	$\tau_\infty/10^{-15}$s	T_m/℃
Nb-O	1.15±0.01	2.65±0.8	149.1
Nb-N	1.57±0.02	1.22±0.8	298.3
Ta-O	1.10±0.01	8.56±2.5	146.7
Ta-N	1.66±0.02	3.64±2	342.2
V-O	1.29	0.96	185
V-N	1.57	0.51	271
Cr-N	1.19	1.44	156
Mo-N	1.3	11	225
Fe-C	0.83	5.77	39
Fe-N	0.79	4.66	23.8
Nb-C	1.41	2.08	239
Ta-C	1.73	2.08	354
V-C	1.22	2.08	170

①　峰温均在 1 Hz 频率下测量。

（2）体心立方中的替代—间隙原子对的内耗——复合点缺陷 Snock 峰

在 α-Fe 中加入 Mn，Cr，Mo，V，Ti 等置换原子，使 N 于这些置换原子成为偶极子，或称 s-i 对的点缺陷，也可引起 s-i 弛豫峰，由于其结合能比 Fe-N 高，故其 Snock 峰的峰温和激活能高于 Fe-N。见表 11.2-2。

表 11.2-2　α-Fe 合金中 N 的 s-i 弛豫峰

合金系统	N-Snock 峰 s-i 峰/℃	s-i 峰的激活能/eV	s-i 结合能/eV
Fe-N	23	0.790	—
Fe-0，5Mn-N	32	0.826	0.026
Fe-0.5Cr-N	37	0.868	0.068
Fe-0.34Mo-N	75	0.945	0.145
Fe-0.76V-N	203	1.35	0.55
Fe-1.10Ti-N	365	1.88	1.10

间隙原子与位错的结合能为 0.5 eV，所以 V，Ti 加入可于位错争夺间隙原子，阻止 Cottrell 气团的形成。

（3）沉淀动力学的研究

Fe-0.84%（原子分数）Ti-N 系统在低的 N 浓度时，在 380℃显示一个 Ti-N 原子对的 Snock 峰，随 N 浓度的升高，在 240℃另一个内耗峰显示，被认为是 Ti-2N 的复合峰。在保持 380℃峰的条件下，经等温时效，发现 380℃峰降低和最终消失，并在 120℃出现另一个内耗峰，经电镜检查，试样中已有 TiN 化合物析出，可见 120℃与 TiN 化合物析出有关。利用 380℃内耗峰的消长我们可以研究 TiN 化合物的预沉淀动力学。

在 450℃时效不同的时间，380℃峰随时效时间延长而逐渐下降，如图 11.2-14 所示。

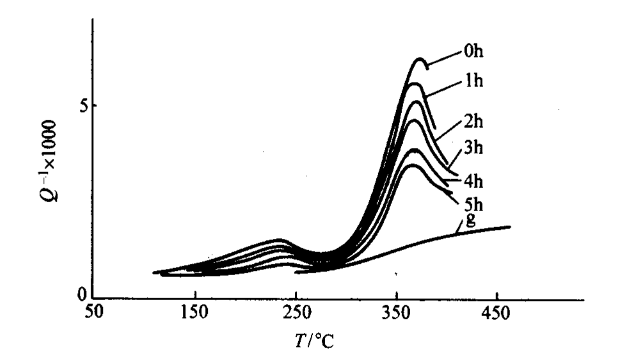


图 11.2-14 450℃时效不同时间 380℃（T-N）内耗峰的变化

按照 Wert 经验方程

$$C(t)/C_o=\exp[-(Dt/A)^n] \qquad (11.2\text{-}43)$$

式中，$C(t)$为母相在 t 时刻间隙 N 原子的浓度，C_o 为原溶质浓度，D 是扩散系数，A 为 Avrami 指数。由于（$Q_t^{-1}-Q_\infty^{-1}$）正比于$C(t)$，则有

$$\lg\ln[(Q_o^{-1}-Q_\infty^{-1})/(Q_t^{-1}-Q_\infty^{-1})]=n\lg(Dt/A) \qquad (11.2\text{-}44)$$

按$\lg\ln[Q_o^{-1}-Q_\infty^{-1}/(Q_t^{-1}-Q_\infty^{-1})]$对 $\lg t$ 在不同的时效温度作图表示在图 11.2-15。

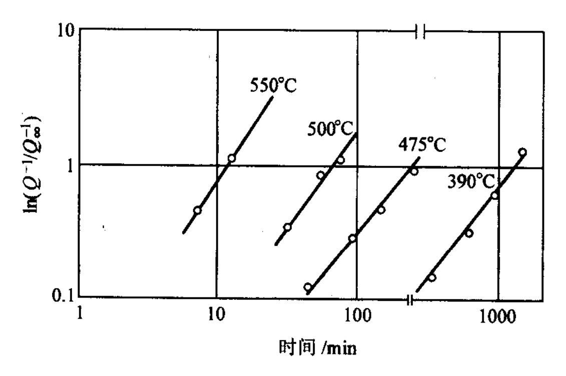


图 11.2-15 不同时效温度$\lg\ln[(Q_o^{-1}-Q_\infty^{-1})/(Q_t^{-1}-Q_\infty^{-1})]$对 $\lg t$ 关系

得到 $n\sim1.5$。由于该沉淀相的形貌类似与调幅结构，并在后期长大有 t^3 关系，对期相变机制是否属 Spinodal 分解不能确定，现的到 $n\sim1.5$ 的动力学指数，对照 Spinodal 分解的动力学解

$$C(x,t)-C_0=\exp[-(\frac{M}{NV})\beta^2f''t]\exp(i\beta x) \qquad (11.2\text{-}45)$$

可见，其 $n=1$，因而此沉淀过程必非 Spinodal 分解，而是形核长大的沉淀过程。

（4）置换原子引起的内耗—— Zener 峰

1943 年曾纳（Zener）首先在单晶 α-黄铜（Cu70Zn30）中以 620 Hz 频率在 400℃处发现一个明显的内耗峰，具有弛豫峰的性质，其弛豫激活能为 1.5 eV。以后诺维克（Nowick）在 α-AgZn 单晶合金中的［111］方向，以 500 Hz 弯曲振动法测量，获更为明显的类似的 Zener 峰，如图 11.2-16 所示，图中曲线上的数字是合金成分 Zn 的摩尔分数。

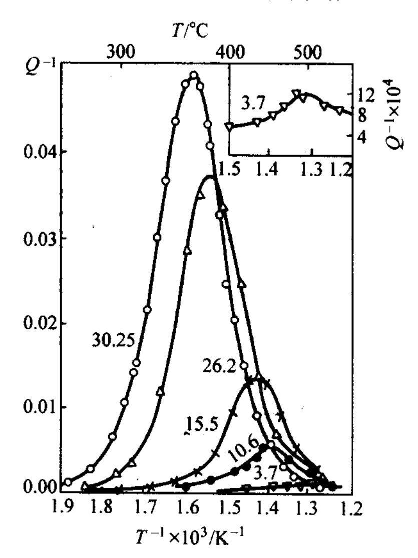
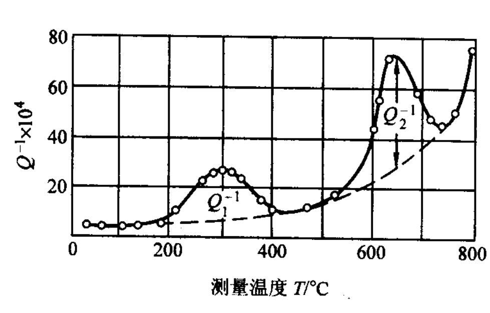


图 11.2-16 Ag-Zn 单晶［111］方向内耗

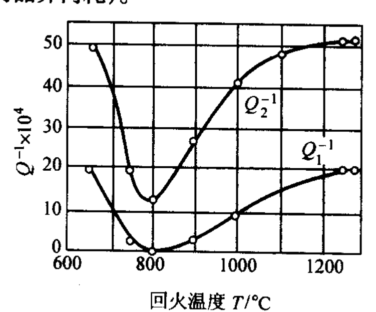
类似的峰在体心立方、面心立方和密排六方等 20 种置换固溶体合金和离子固溶体中普遍存在。由于 Zener 峰靠近晶界峰，通常要用单晶来测量。因为单个原子的置换不破坏对称性，应无内耗，Zener 认为是由溶质原子对产生畸变，无应力时为无序排列，有应力时可再取向，产生应力感生内耗。理论得到弛豫强度∝n^2，此点与试验一致，可用于研究扩散，求激活能，沉淀过程等。Zener 峰亦是置换原子对的复合点缺陷内耗峰。

（5）面心立方晶体中的间隙原子内耗—— Rozin 峰

1953 年洛辛（Rozin）和芬尔斯坦（Finkelshtein）用 1 Hz 低频在含碳（0.30%）Cr25Ni20 奥氏体钢中发现 300℃和 650℃处存在二个内耗峰（图 11.2-17）。在氢气中退火碳含量从 0.3%下降到 0.08%，如碳完全脱除，300℃峰消失。故 300℃峰应由固溶体中碳间隙原子所引起。650℃回火后二个内耗峰开始下降，到 800℃回火 300℃和 650℃都峰降到最低，以后随回火温度升高，峰值升高，达 1 200℃回火后二个峰又恢复到原来高度，原因是 800℃前碳化物析出，使固溶体中的碳含量下降，300℃峰下降，而 800℃回火后，碳化物重新溶解，固溶体中的碳含量也随之增加，300℃亦随之升高。650℃峰可证明是由晶界的黏滞流动所引起（见非共格的晶界内耗）。



(a) 淬火试样内耗与温度的关系



(b) 回火温度对内耗峰的影响

图 11.2-17 含碳（0.30%）Cr25Ni20 奥氏体钢中的内耗（1 Hz）



在面心立方的 Cr18Ni8 不锈钢、Fe-18.5%（质量分数）Mn、Fe-25.4%（质量分数）Mn、Fe-36%（质量分数）Mn 高锰钢、镍铝合金及纯镍中都发现间隙原子在面心立方中引起的内耗，也发现内耗峰高与 C 的溶解量（重量百分数）成线性关系的规律，说明 Rozin 峰是表征面心立方中间隙原子引起微扩散的一个普遍的规律。

面心立方晶胞的中间位置的间隙原子有对称的畸变，通常不能由应力有序产生内耗，但由于合金元素和空位在间隙位置周围的存在，组成一种复合点缺陷，造成畸变的不对称，则在应力作用下产生应力有序过程，从而引起内耗。

综上所述，点缺陷引起内耗的基本条件是：缺陷在晶体内部引起不对称的畸变，在外应力作用下，通过点缺陷的微扩散，缺陷的应力有序，产生弛豫型的内耗。

5.2 线缺陷（位错）的内耗——一维缺陷内耗

（1）博多尼（Bordoni）峰的特征

1949 年博多尼（P.G.Bordoni）首先以 40 Hz 频率，测量了冷加工面心立方金属（Cu，Ag，Al，Pb）从 4 K 至室温范围的内耗，在 80K 处发现一个稳定的随频率升高而峰温向高温移动的稳定的内耗峰。图 11.2-18 是铜单晶受不同变形的内耗情况。

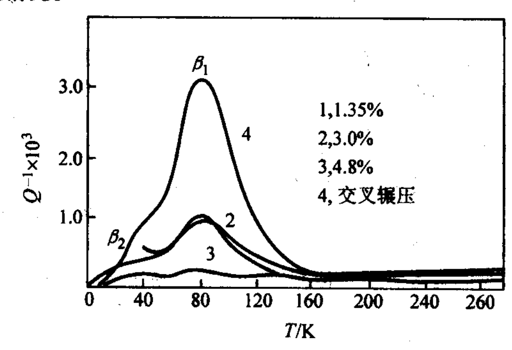


图 11.2-18 铜单晶不同应变下的内耗

其特征为：

1）单晶，多晶，高纯金属都有，故与点缺陷无关。

2）Q^{-1}随变形量而增加。

3）低温退火峰高略有下降，经高于再结晶温度退火后，此峰消失。

4）低应变 Q^{-1}与应变无关；高应变 Q^{-1}与应变有关。

5）杂质，辐照，时效使 Q^{-1}下降，峰温 T_P 降低。

6）频率增加，T_P 增加，有弛豫型特征。

7）峰宽，说明非单一的弛豫。

8）存在低温侧的次峰和高温侧二个峰。

（2）位错内耗的本质

实验显示，不论是否存在波多尼峰，对所有的金属在低温和中温都可以测量到随温度升高而增大的内耗，这是位错对背景内耗的贡献。对各温度下退火的纯铜单晶背景内耗与应变振幅的关系测量如图 11.2-19 显示，可见在低振幅下，背景内耗与振幅无关，而在高振幅下，背景内耗与振幅有关。此情况显示，背景内耗由二种不同的机制。因此通常把内耗分成两个分量：

$$\delta = \delta_1 + \delta_H \tag{11.2-46}$$

从图 11.2-19 还可看出，随温度升高，背景内耗升高，同时与振幅有关内耗的起始振幅随之减少，δ_H 分量提前产生。

（3）K-G-L 理论

此理论由科勒（Koehler）提出，后由格拉那托（Granato）和吕克（Lucke）完全，至今是分析位错内耗的基本理论。可由图 11.2-20 来阐明。

应力初期，位错从钉扎初期的 $a\to b\to c$，如应力不超过 c 的范围，则是阻尼共振型的，弛豫的和与振幅无关的内耗；当应力处于 $c\to d\to e$ 时位错从钉扎处脱钉，此时如应力消失，位错收缩，沿 $d\to e\to f\to a$ 重新被钉扎，这种情况下的内耗是静滞型的，与振幅有关。

（4）δ_1 和 δ_H 的计算

按在交变应力下强迫阻尼振动，式（11.2-27）可写成

$$A\frac{\partial^2\partial}{\partial t^2} + B\frac{\partial\xi}{\partial t} - C\frac{\partial^2\xi}{\partial y^2} = b\sigma \tag{11.2-47}$$

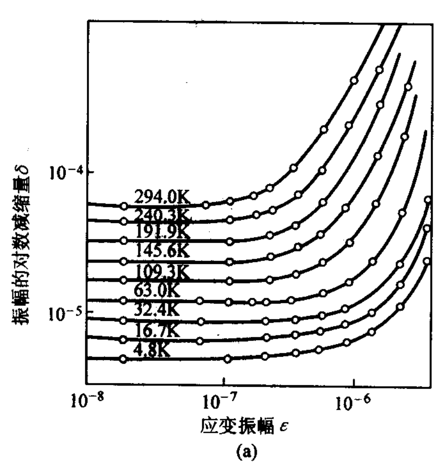
式中，ξ 为沿 x 方向对其平衡位置的位移，A 为单位长度位错线的有效质量，第一项代表惯性力，B 为阻尼系数，第二项为阻尼，C 是位错的线张力，第三项则代表回复力，b 是柏氏矢量，σ 是作用在滑移面上的切应力。

1）低应变部分 δ_1 由式（11.2-48）确定

$$\delta_1 = \pi Q^{-1} = \alpha\lambda = \alpha\frac{2\pi v}{\omega} = \Lambda\Delta_o\eta^2\frac{\omega d}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+(\omega d)^2} \tag{11.2-48}$$

$$\frac{\Delta M}{M} = 2\frac{v_o - v}{v_o} = \frac{\Lambda\Delta_o\eta^2}{\pi}\frac{\omega d}{(\omega_o^2-\omega^2)^2+(\omega d)^2} \tag{11.2-49}$$

式中，$d=\frac{B}{A}$，$\omega_o=\frac{\pi}{l}\sqrt{\frac{C}{A}}$为共振频率，$l$ 为位错钉扎长度，A 是位错总长，$v_o=\sqrt{\frac{G}{\rho}}$，$\Delta_o=\frac{8Gb^2}{\pi^3 C}$，（$b=F_o/\sigma_o$），$\eta^2=\frac{\pi^2 C}{A}$



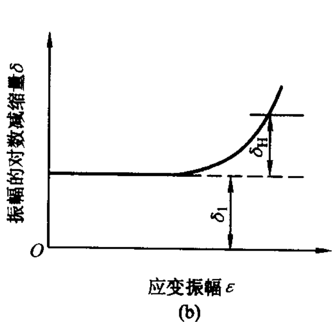


图 11.2-19 铜单晶内耗与应变振幅的关系

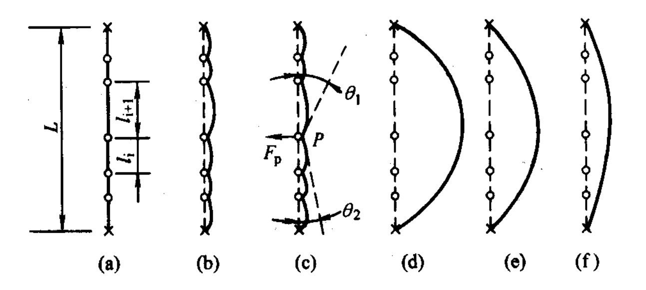


图 11.2-20 外应力增大和减小情况下钉扎位错的脱钉和回复的过程

2) 高应变部分 δ_H 与振幅有关，以位错脱钉点缺陷模型解释，以迟滞回线的面积 ΔW 方法计算。

$$\delta_H = \frac{C_1}{\varepsilon_o}\exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon_o}\right) \tag{11.2-50}$$

$C_1=(\Omega\Delta_o/\pi)(\Delta L_N^3/L_d)C_2$，$L_d$ 是弱钉间距的平均值，$C_2=\Gamma/G=Kb\eta/L_d$，K 是弹性常数的各向异性和样品取向有关因子。

5.3 界面内耗——二维缺陷内耗

(1) 非共格晶界内耗

用低频扭摆法测量退火纯铝（99.99% Al）多晶内耗，在 285℃附近获得一个内耗峰，用单晶测量则无此峰。此峰的激活能为 34 kcal/mol（1.5 eV），与 Al 扩散激活能相等，表明是一种受铝扩散控制的弛豫峰。晶界内耗峰是弛豫型内耗，由晶界的黏滞引起。与单晶相比，多晶的模量在晶界内耗峰的温度范围内，有显著的下降，这是滞弹性行为的特征。图 11.2-21 是铝单晶和多晶在 0.8 Hz 下的内耗随温度的变化；图 11.2-22 是其模量的变化。

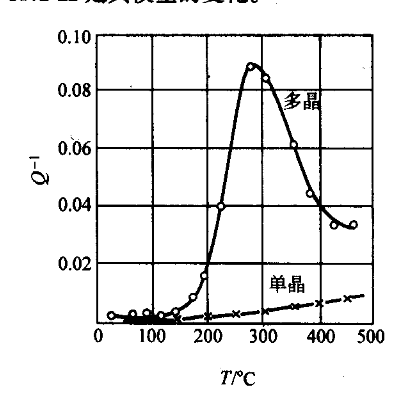


图 11.2-21 Al 的晶界内耗

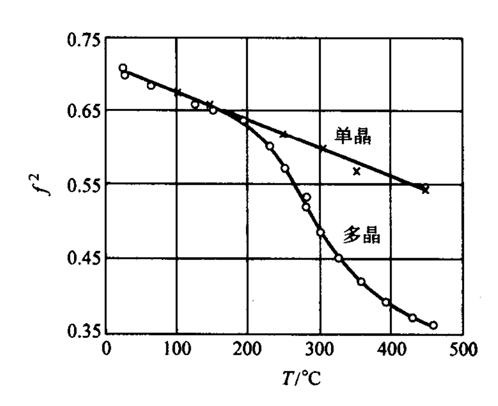


图 11.2-22 Al 的单晶和多晶的模量

这种晶界峰在许多不同结构的纯金属中都可见到，如 Cu（fcc），Fe（bcc），Mg（hcp）等，是一个普遍存在的峰，峰温均接近在结晶温度，激活能等于或低于自扩散激活能，显示对晶界上的杂质很敏感。图 11.2-23 是几种纯金属的晶界内耗峰的测量结果。

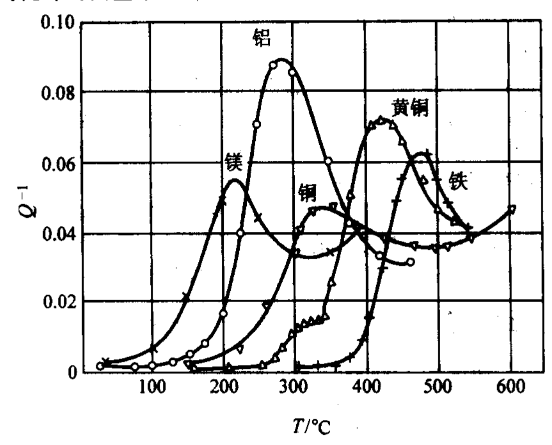


图 11.2-23 几种金属的晶界内耗

对晶界内耗的测量，可用于研究晶界强度及合金元素对晶界的作用，如 Mo 中加人 O，N，C 使峰温下降，激活能 H 下降，晶界结合力降低，表面能降低，晶间强度下降，使晶界变脆等。晶界弛豫内耗峰是晶界具有黏滞性的有力证据，对晶界激活能的测量有助于晶界强度的了解，特别在合金元素对晶界的作用。例如钼中含少量的氧、氮或碳等元素时，引起合金晶界峰的峰温和激活能都比纯晶界峰要小，而且激活能大小的次序和引起脆化的程度有一定的联系，激活能越小的越脆，可能是激活能越小，晶界的结合力和表面能越低，即晶间强度越低，使裂缝在晶界容易生成引起脆断。而在铁中存在碳时，铁碳合金的晶界峰激活能为 85 cal/mol，比纯铁的晶界峰的激活能 49 kcal/mol 大 1 倍，铁碳合金不显示脆性。这些表明，晶界内耗的测量可以用于表征晶界的脆性。

(2) 共格界面的内耗

Worrell 用电磁激发共振发，测得 Cu-88%（质量分数）Mn 的 fct 马氏体相变后的孪晶，700 Hz 下在 0℃附近存在一个 10^{-2} 数量级的内耗峰。退火后孪晶不断消失，Q^{-1} 不断下降，解释为孪晶界面上点缺陷的钉扎，类似于位错钉扎。

图 11.2-24 是该合金的低频内耗下，内耗和模量随温度变

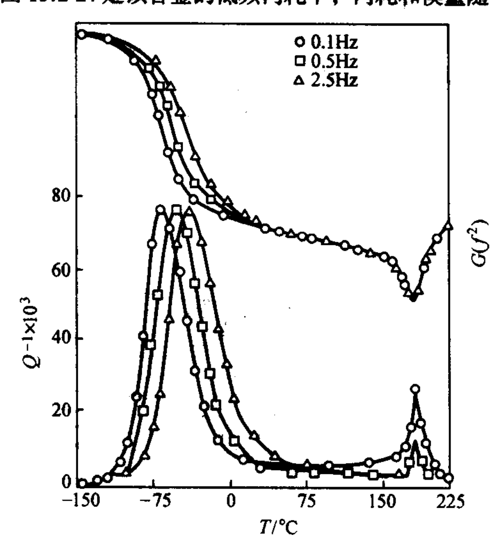


图 11.2-24 Mn-Cu 合金的内耗与模量



化的情况，在 – 150 ~ 225℃的温度范围内显示二个内耗峰，– 75℃峰的峰稳随频率从 0.1 Hz、0.5 Hz、2.5 Hz 变化而向高温方向移动，具有典形的弛豫内耗性质，通过频率变化按 1.3.2 节所述，可得到的激活能在 0.50 ~ 0.63 eV 之间，是孪晶界产生的内耗。另一个内耗峰在温度 170℃附近，峰温不随频率而移动，峰高却岁频率的升高而下降，该峰处于马氏体相变温度，是相变引起的内耗，将在已后的第 6 节中讨论。

孪晶晶的高阻尼性质已在机械、仪器和舰艇的消震中得到广泛的应用，Mn-Cu 合金的螺旋桨可使潜艇的噪声降低 3 ~ 5 dB，大大提高了潜艇的作战能力。

类似的孪晶内耗峰在 Mn-Fe，Mn-Ni-Cu-Au，Fe-Pt，Co-Pt，Cr-Mn，In-Th 和钛酸钡陶瓷等材料中存在。孪晶阻尼峰的测量已成为表征材料孪晶高阻尼性质的基本而必需的手段。

6　相变内耗

相变内耗从广泛意义上来看是一种更为普遍的材料性质。如前所述，内耗是晶体中缺陷的表征，第 5 节所述的点缺陷，线缺陷和面缺陷都显示了内耗的性质，而本节所要讨论的相变内耗，本质上也是缺陷的表征，与上面的静态缺陷相对应，我们可以将相变内耗看作为动态缺陷反应的内耗，是缺陷在运动中的能量的吸收。

6.1　一级相变的内耗

6.1.1　相变内耗特征和理论

（1）瞬态内耗

1）特征

$$Q_{max}^{-1} \propto \frac{\dot{T}}{f} \qquad (11.2\text{-}51)$$

$\frac{dM}{dt}=\frac{dM}{dT}\frac{dT}{dt}$，一定的 T 下，$\frac{dM}{dT}$ = 常数，当 $\dot{T}=0$ 时，$Q_T^{-1} \rightarrow Q_S^{-1}$，很快降到稳态水平。

2）理论　Belko 模型—与成核有关，外应力改变临界核心的大小与能量 U，σ 方向与相变时原子间相对位移方向一致，作正功，使形核功减少。

$$U=U(T)-\beta a\sigma \qquad (11.2\text{-}52)$$

这里 β 为临界核心的体积，a 相变时常数的非弹性应变，形核率：

$$\dot{N}(U)=\frac{1}{\tau}N(U) \qquad (11.2\text{-}53)$$

$N(U)$单位体积的核心数，$\tau=Ae^{\frac{U}{kT}}$，为平均形核时间，当 σ 很小时可解得：

$$\tau=\tau_o\left(1-\frac{\beta a\sigma}{KT}\right) \qquad (11.2\text{-}54)$$

τ_o 为无外力时的形核时间。

$$\delta\dot{N}(U)=\frac{1}{\tau_o}\delta N(U)+\frac{\beta a\sigma}{\tau_o KT}N_o(U) \qquad (11.2\text{-}55)$$

$N_o(U)$是无外力是的核心数，以 $\sigma=\sigma_o e^{i\omega t}$ 代入，忽略二次小项可得外应力引起核密度变化：

$$\delta N(U)=-\frac{i}{\omega}\frac{\beta a\sigma}{\tau_o KT}N_o(U) \qquad (11.2\text{-}56)$$

单位时间转变：$\dot{M}=V\int\dot{N}(U)dU$，$V$ 是马氏体平均体积。由外应力诱发常数的非弹性应变

$$\varepsilon''=\delta N(U)aV=-\frac{i}{\omega}\times\frac{\beta a^2\dot{M}\sigma}{KT} \qquad (11.2\text{-}57)$$

$$Q_t^{-1}=\frac{I_m\varepsilon''}{\varepsilon'}=\frac{G}{\omega}\times\frac{\beta a^2}{KT}\dot{M}\propto\frac{\dot{T}}{f} \qquad (11.2\text{-}58)$$

3）结论　Belko 模型与软模无关，仅与形核率有关。

（2）稳态内耗

用阶梯变温法，在测量温度保持 $\dot{T}=0$，可得 Q_S^{-1} 稳态内耗，非热弹性的 $Q_S^{-1}\rightarrow 0$，而热弹性的 Q_S^{-1} 较高。可见与软模有关，与界面有关。

1）特征

① 热循环使 Q_S^{-1} 提高，Au-47.5at%Cd 合金，热循环 6 ~ 7 次，发现马氏体晶粒变细，界面增多。

② Q_s^{-1} 与频率 f 无关，是静滞后型内耗。

③ 小振幅是类似位错，与频率有关；中间振幅与频率无关；高振幅时又与频率有关。

④ 对热弹性合金，对应内耗峰温，模量极小。

2）理论

① Dejoughe 模型，加上应力诱导相变项

$$\frac{dM}{dt}=\frac{\partial M}{\partial T}\times\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{\partial M}{\partial\sigma}\times\frac{\partial\sigma}{\partial t} \qquad (11.2\text{-}59)$$

$$\delta=\pi Q^{-1}=\frac{A}{2\pi}\left\{\frac{\partial M}{\partial T}\times\frac{\dot{T}}{f}+\frac{4}{3}\sigma_o\frac{\partial M}{\partial\sigma}\left[1-\left(\frac{\sigma_C}{\sigma_o}\right)\right]^3\right\} \qquad (11.2\text{-}60)$$

σ_C 是马氏体诱发的临界应力。

② 界面位错弦振动模型

$$Q_s^{-1}=\frac{g^2\Lambda l^4\omega}{14b^2J(\mu^A)^2}\propto\left(\frac{1}{\mu^A}\right)^2 \qquad (11.2\text{-}61)$$

③ 界面位错与杂质模型

$$Q_s^{-1}=2\pi^{-3/2}\lambda b\mu_i S_i n_i/rBC' \qquad (11.2\text{-}62)$$

$$C'=\frac{1}{2}(C_{11}-C_{12})$$

④ 位错钉扎模型

$$\delta_H=\frac{C_1}{\varepsilon_o}\exp\left(-\frac{C_2}{\varepsilon_o}\right) \qquad (11.2\text{-}63)$$

$C_2=\Gamma/\mu$，μ 为切变模量

3）结论　与软模有关。

6.1.2　马氏体相变内耗

图 11.2-25 是 Fe-17.5%（质量分数）Mn 合金的升降温过程的内耗，90℃附近的峰是马氏体相变峰，180℃附近的是马氏体逆相变峰。以 180℃峰随 $\dot{T}/f$ 成线性的关系（图 11.2-26），为瞬态内耗，在纵坐标部分的截距反映了它的稳态内耗。这种内耗现象在许多纯金属和合金（如 Co，Zr，In-Tl，Mn-Cu，NiTi）以及多种贵金属的 β 合金中都存在。

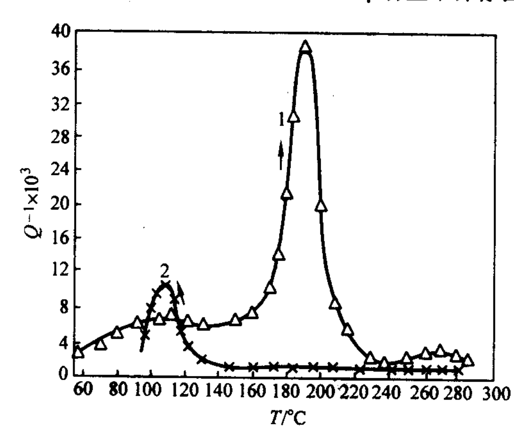


图 11.2-25　Fe-17.5%（质量分数）Mn 合金升降温内耗

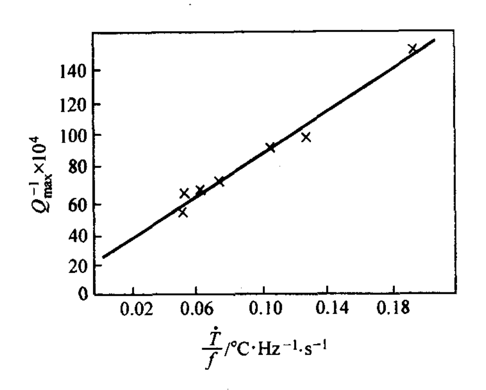


图 11.2-26 Fe-17.5%（质量分数）Mn 合金 180℃峰峰高与 $\dot{T}/f$ 的关系

6.1.3 18Cr2Ni4WA 钢贝氏体相变内耗

18Cr2Ni4WA 钢的 M_s 温度是 317℃，从 880℃奥氏体温度后以 0.7℃/s 和 0.5℃/s 二种速率连续冷却过程中的内耗测量如图 11.2-27 所示，冷却过程中显示二个内耗峰，低温峰与马氏体相变温度相对应，而高温侧的峰是贝氏体在连续冷却中的相变峰。当冷却速度从 0.7℃/s 降低 0.5℃/s 时，马氏体相变峰温不变，但峰高下降，符合瞬态内耗的规律。贝氏体相变峰温从 400℃升高到 430℃，这能和钢的贝氏体连续冷却动力学曲线很好的对应。

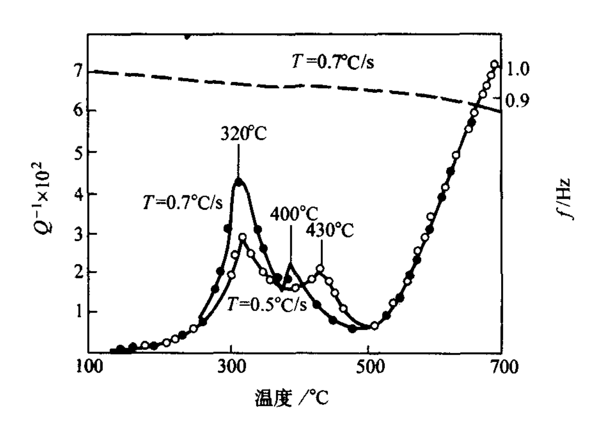


图 11.2-27 18Cr2Ni4WA 钢不同冷却速率的内耗和模量（1 Hz）

从 880℃奥氏体温度淬火到 100～450℃贝氏体相变温度区等温测量内耗随时间的变化如图 11.2-28 所示，虽是 $\dot{T}=0$ 条件但由于贝氏体是等温相变，相变在等温条件下形核和长大。与等温动力学曲对照，该钢在 325℃的贝氏体等温相变的孕育期是最短的，等温内耗的峰高亦最高。可见对等温相变的内耗来说，内耗峰高与孕育期和等温温度下的形核率有关。等温相变的孕育期越短，相变的形核率越大，随时间变化的等稳内耗曲线峰值出现的时间越短和其峰值也越高。

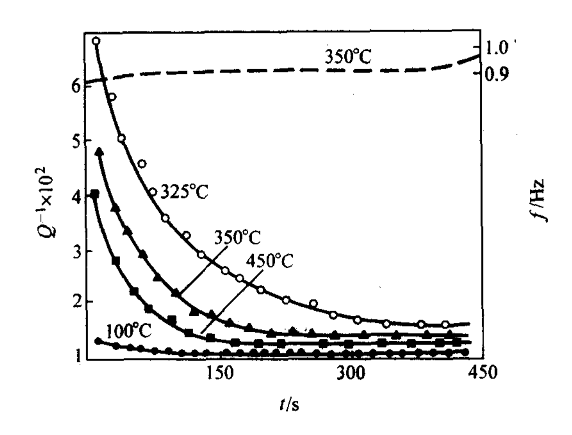


图 11.2-28 18Cr2Ni4WA 钢贝氏体等温内耗

等温相变内耗和孕育期的关系可图示的表示为图 11.2-29。

按等温相变内耗与形核率和孕育期的关系，可以假定等温相变内耗

$$Q^{-1}=\text{cont}\,(Q_s^{-1}-Q_n^{-1})\,J^* \qquad (11.2\text{-}64)$$

这里 Q_n^{-1} 单位体积母相的内耗，Q_s^{-1} 是形核区核心单位体积内耗，J^* 是单位时间的形核率

$$J^*=BN\exp(-\Delta G/KT)\exp(-\tau/t) \qquad (11.2\text{-}65)$$

式中，τ 为孕育期；t 为等温时间；ΔG 为形核激活能；T 为等温温度；K 为玻尔兹曼常数；B 为常数；N 为形核率。

$$N=N_0\exp(-Ct) \qquad (11.2\text{-}66)$$

C 是常数，将式（11.2-65）和式（11.2-66）代入式（11.2-64）可得

$$Q^{-1}=A(Q_s^{-1}-Q_n^{-1})\exp(-\Delta G/KT)\exp[-(Ct+\tau/t)] \qquad (11.2\text{-}67)$$

当 $\partial Q^{-1}/\partial t=0$ 时，$t=t_{max}(\tau/C)^{1/2}$，内耗达到最大值

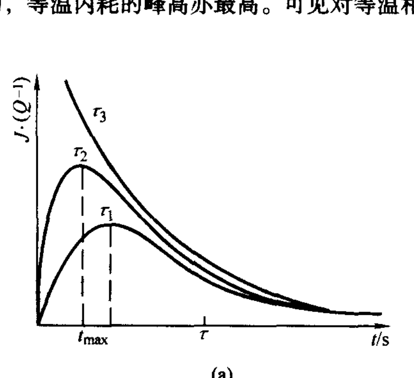
$$Q_{max}^{-1}=A(Q_s^{-1}-Q_n^{-1})\exp(-\Delta G/KT)\exp[-2(C\tau)^{1/2}] \qquad (11.2\text{-}68)$$

在其他的等温相变的材料中同样可以见到类似的规律，如 Cu-Zn-Al 和 Ag-Cd 合金的等温贝氏体相变。

6.1.4 相变内耗的应用

相变内耗可以表征材料相变的温度，材料的组织结构，是研究相变机理和开发新材料的有力手段。

Cu-Zn-Al 合金 β 相在高温为 A2 结构，在抑制 α 脱溶的冷却中转变为 B2 或 DO_3 结构，进一步冷却相应成为 9R 和 18R 马氏体，如直接从 A2 淬火得到 B2 相对应的 9R 马氏体，而在 M_s 点以上分级等温则得到 DO_3 和其后的 18R 马氏体。



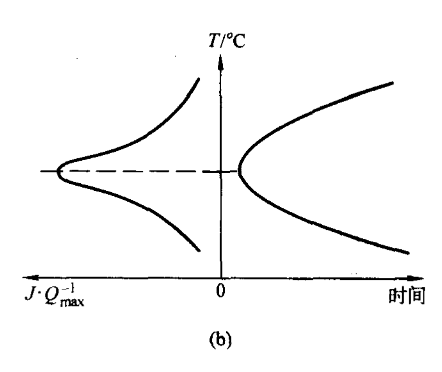


图 11.2-29 等温内耗峰值出现的时间（a）与等温内耗峰值与孕育期的关系（b）



图 11.2-30 是从 800℃经 150℃油淬，等温 2 min 和等温 120 min 的内耗和模量的变化。其组织为 18R 马氏体结构，显示马氏体相变峰 $T_M \approx 72.5$℃，其逆相变峰温在此 85.5℃，等温时间短，内耗峰宽，当等温时间延长到 120 min 时，峰变乍，峰温的位置不变。

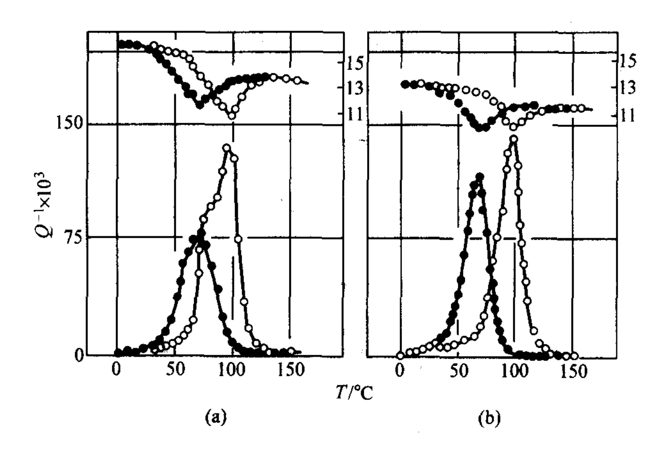


图 11.2-30　800℃油淬到 150℃等温（a）2 min（b）120 min

当淬火后立即上淬到 100℃等温 30 min 测量内耗的结果如图 11.2-31，该内耗表征的结构是 9R 马氏体。

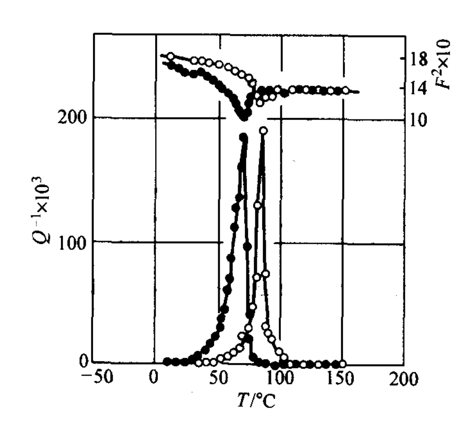


图 11.2-31　淬火后上淬到 100℃等温 30 min

采用分级淬火，当等温时间短时，在等温温度形成部分 18R 马氏体后，在其后的冷却过程中，未转变完的 B_2 则转变成 9R 马氏体，因此图 11.2-30a 内耗峰很宽，包含二种马氏体正逆相变峰的复合峰，长时间等温，B_2 全部转变为 DO_3，进而全部转变为 18R 马氏体，显然图 11.2-30b 的内耗峰是表征 18R 马氏体结构的内耗。

原来认为 9R 马氏体形状记忆性能不佳，因淬火后保持了大量的空位，使 9R 马氏体形成稳定化，现采用了淬火后上淬方法，使淬火空位消失，马氏体的正逆相变顺利进行，内耗测量表明，9R 马氏体的正逆转变的温度区间比 18R 的更小，因此它有更佳的温度形状记忆效应。

6.2　二级相变的内耗

二级相变通常无相界面，在无应力时不同取向的动态畴均等，但在应力下，有利的畴重排，造成非弹性应变，引起内耗。

6.2.1　高温超导的内耗

以 1.2 节原理，用拉伸仪测量应力-应变（σ-ε）回线面积方法求 $Yba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导能量损耗 $\Delta W/W$（内耗）随温度的变化，这种方法为低频（~0.01 Hz），在 T_C（92 K）附近发现 Y_1 和 Y_2 二个内耗峰，改变加载去载的循环周期，相当于改变频率，结果这二个峰位不变，显示与频率无关，是典型的稳态相变内耗，归因于晶格参数不同的二相界面在往复应力作用下的运动，见图 11.2-32 所示。如采用千赫高频则在 T_C 附近会叠加另二个弛豫峰，但在 200 K 宽峰（Y_3）都出现。用脉冲回波法和声表面波法测量的超声衰减结果也类似。

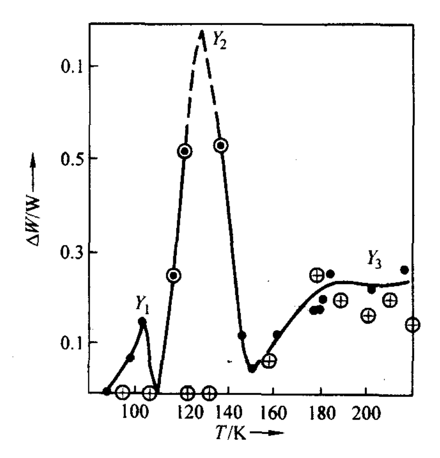


图 11.2-32　$Yba_2Cu_3O_{7-\delta}$ 超导内耗

在 BiSrCaCuO 高温超导中，可以得到类似的三个内耗峰，如图 11.2-33 所示。用超声脉冲回波重叠法测量并计算了 BiSrCaCuO 高温超导单晶 a-b 面内 C_{11}，C_{22}，C_{12}，C_{66} 和 $C' = \frac{1}{2}\left[\frac{C_{11}+C_{22}}{2} - C_{12}\right]$ 及其随温度的变化，发现只有 C' 在相应的 B_1，B_2 和 B_3 峰温处显示极小，见图 11.2-34。显示一种与软模有关的类相变，由于这种类相变不在低 T_C 或不超导的氧化物中，以至推测这种类相变和超导电性有连系。

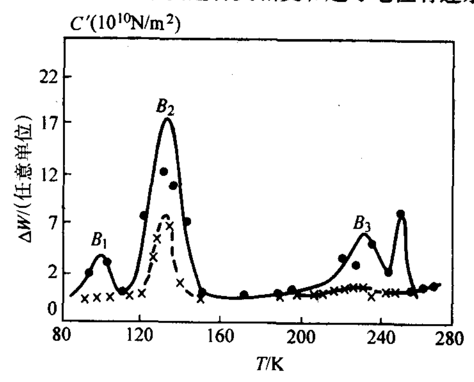


图 11.2-33　BiSrCaCuO 高温超导内耗

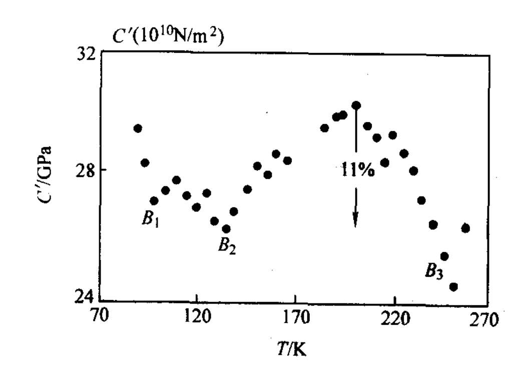


图 11.2-34　BiSrCaCuO 高温超导弹性系数 C'



用静电法（0.8 kHz）测量 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 高温超导（T_C = 104.5 K）内耗曲线如图 11.2-35，发现正常态有一高背景的平台，当发生超导转变时，内耗突然徒降，其转折点正好与 T_C 温度相对应。图 11.2-35 中的 *a* 是正常态的内耗，*b* 是测量结果，(2) 是非超导态的内耗，(3) 是其交流磁化率曲线。$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_x$ 的测量结果也类似。此高背景随氧含量的降低而减小。由于载流子浓度与氧含量有关，因此推测，其内耗与载流子有关。

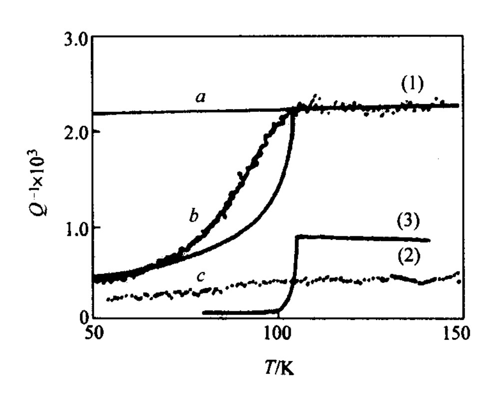


图 11.2-35 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 声频内耗

6.2.2 反铁磁转变的内耗

反铁磁转变是一个二级相变，在反铁磁转变温度，合金的磁化率为极大，电阻率极小，弹性模量显示软化。图 11.2-36 是 Fe-80.8Mn-5Cuat%合金的低频内耗和模量随温度的变化。以电阻法测定，该合金的 T_N ~ 160℃，马氏体相变温度在室温附近。图中显示 0℃附近存在二个内耗峰，可以证明低温度的一个是孪晶峰，紧按其右边的是马氏体相变峰。反铁磁转变显示模量的软化，马氏体相变点阵软化程度更为激烈。目前认为，反铁磁的内耗与反铁磁畴界的运动有关，对 Mn-61.5at%Fe（T_N = 469 K）的模量测量显示，$C' = (C_{11} - C_{12})/2$ 在反铁磁转变点出现明显的下降。由于反铁磁转变伴随立方到四方的点阵畸变，这种点阵软模出与二级转变的声模，还是一级点阵变化的声模，尚待进一步研究。

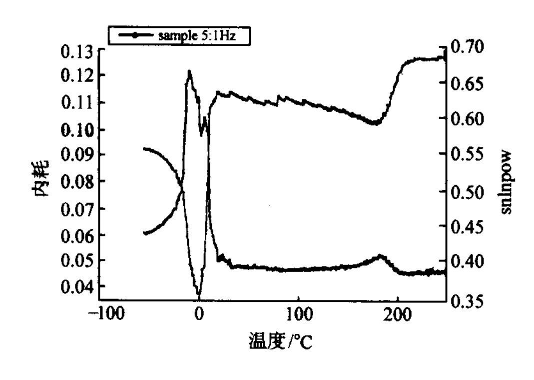


图 11.2-36 Fe-80.8Mn-5Cu（摩尔分数）合金内耗

7 材料的其他内耗

7.1 磁弹性内耗

通常铁磁材料的弹性阻尼要比非铁磁材料高很多，这是因为除一般的材料内耗外，铁磁材料还存在铁磁损耗。这种磁弹性内耗来源于：宏观的涡流损耗，微观的涡流损耗和与磁机械有关的损耗，前二种损耗不太大，最后的磁机械损耗很大，对高阻尼材料具有很大意义。

在外应力下，铁磁体具有正磁致伸缩的磁化强度矢量将向拉应力方向排列；而具负磁致伸缩的磁化矢量将向垂直方向排列。则在交变应力下，将引起磁畴的再取向，从而出现应力-应变的滞后回线，图 11.2-37 是软磁镍和铁的磁机械滞后回线。这种内耗的特征属静滞型，与频率无关。在达到磁饱和情况下，不存在畴界的运动和磁矩的再取向，此时内耗最小。图 11.2-38 是镍的相对磁化强度（M/M_s）与内耗的关系，在 M/M_s = 1 时，内耗最小。

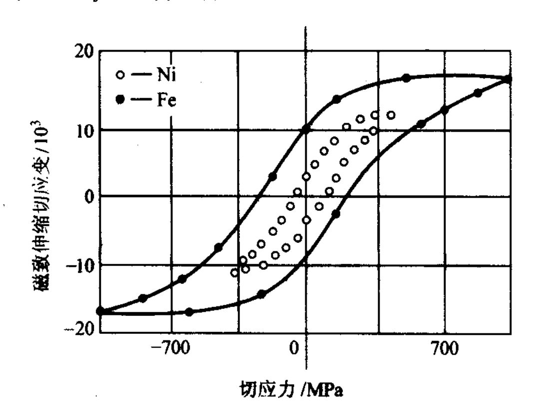


图 11.2-37 软磁镍和铁的磁机械滞后回线

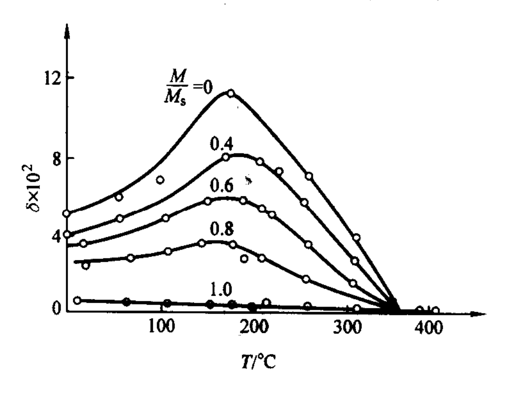


图 11.2-38 镍的相对磁化强度与内耗的关系

目前工业上磁弹性内耗的高阻尼合金已被广泛的应用，如 1Cr13 型铁素体钢，镍钴合金。

7.2 聚合物内耗

聚合物材料，如聚苯乙烯，丁腈橡胶等，在低于玻璃态转变温度时，力学性质与玻璃相似，在稍高于玻璃态转变温度时，则显示橡胶态，其力学行为介于黏性的液体和弹性体之间，称为“黏弹性”在应力的作用下，在自由结合链的均匀结构中引起链段分布出现取向。当应力去除后，分子链回复到原状。从玻璃态到橡胶态之间有一个转变区，随温度升高，模量急剧下降。同时出现一个转变内耗峰，峰值温度可以表征玻璃化温度 T_g，随测量频率的升高，T_g 温度升高。图 11.2-39 是不同频率下，PET 聚和物的模量和内耗随温度的变化。

7.3 热流引起的内耗

固体受热膨胀，而在热力学上，在绝热膨胀时则固体变冷。在弯曲应力下，固体的伸长部分变冷，压缩部分变热，引起热扩散。热扩散是一个弛豫过程，附加的应变必落后于应力，引起弛豫型内耗。理论计算的弛豫时间

$$\tau = \frac{d^2}{\pi^2 D} \tag{11.2-69}$$

$$Q^{-1}=\frac{1-2\mu}{3}\times\frac{c_p-c_v}{c_v}\times\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\qquad(11.2\text{-}70)$$

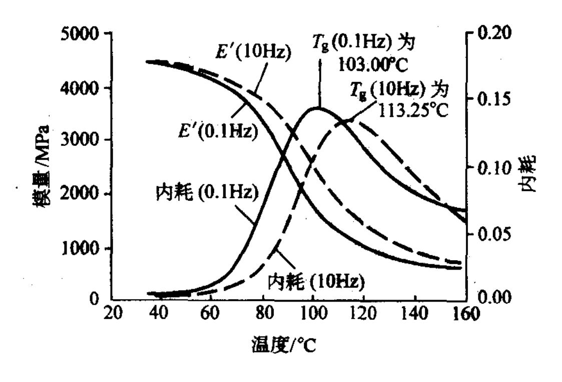


图 11.2-39　PET 聚合物的内耗和模量

式中，μ 为泊松比，c_p 和 c_v 为等压比热容和等容比热容，d 为被测簧片的厚度，D 为热扩散系数。图 11.2-40 是退火 α 黄铜内耗与频率的关系。实验值和式（11.2-70）的计算值符合很好。

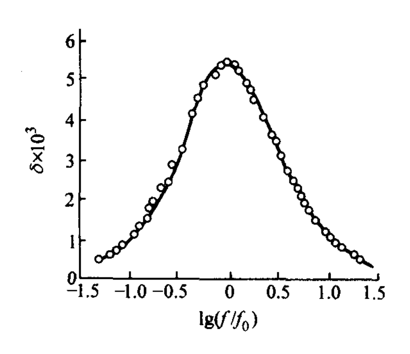


图 11.2-40　退火 α 黄铜内耗

7.4　声子弛豫

超声波通过晶体，在 $\omega\tau<<1$ 时，即热声子的弛豫时间远小于超声波周期时，超声波可近似为一静态的周期性应变场，由于非简谐弹性效应，它将改变声子模的频率分布，热声子达到新的平衡是一个弛豫过程，从而伴随应变落后于超声应力，产生滞弹性内耗。图 11.2-41 是纯硅 <100> 方向传播的纵波和切波的超声衰减与温度的关系，温度在 20 K 以下，衰减很小，且和温度无关，在 50 K 以上，衰减随温度上升迅速增加，到 100 K 以上，增速减慢。

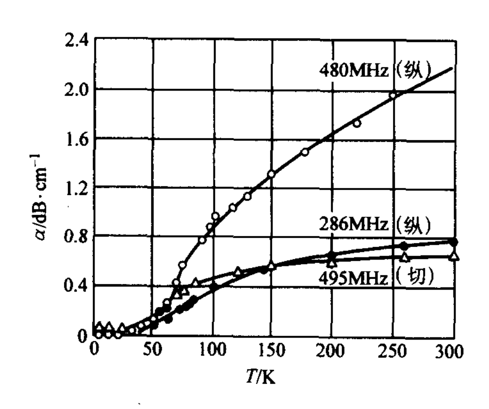


图 11.2-41　纯硅 <100> 方向超声衰减

7.5　电子内耗

超声波与金属，半导体和绝缘体中的电子都可产生内耗。

7.5.1　金属中的电子内耗

外应力可使费米面发生畸变，产生附加的应变，但这种变化的弛豫时间很短。但是当振动频率很高，达到 MHz 时，费米面的形变将落后于点阵的形变，从而产生内耗。

这种内耗在铅、锡、铟的单晶中看到，当温度降到 10 K 以下时，超声衰减随温度下降而增加，当温度降低到超导态时，超声衰减值又突然下降，表明这种衰减与自由电子有关。如在 T_C 超导温度以下，加一临界磁场，使其回到正常的非超导态，此时衰减值随温度的变化又与 T_C 温度以上的变化相衔接，其衰减系数与频率的平方成正比。图 11.2-42 是锡单晶中沿［100］和［001］方向纵波的衰减曲线。最上面一条曲线显示加临界磁场的情况。

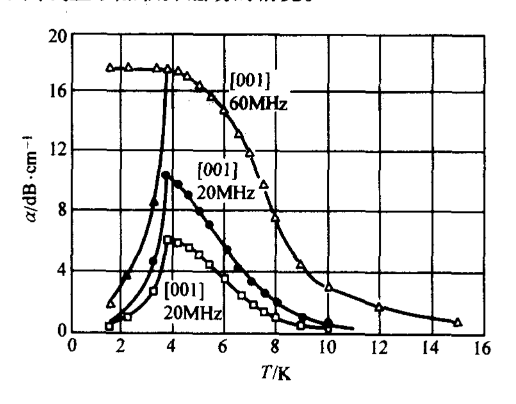


图 11.2-42　单晶锡［100］和［001］纵波衰减

7.5.2　半导体材料中的电子内耗

当本征半导体掺入施主杂质（如五价的 P，As，Sb），可在导带下近邻处引入施主能级，成 n 型半导体，或掺入受主杂质能级（三价的 B，Al，Ga），可在价带上近邻处引入受主能级，成 p 型半到体。从而使价电子变为导带电子，使载流子浓度大大提高。超声波和可动载流子的耦合形成超声衰减。图 11.2-43 是 475 MHz 的超声波在纯 Ge 和掺 As 的 n 型半导体的 <110> 方向纵波衰减系数对温度的曲线。

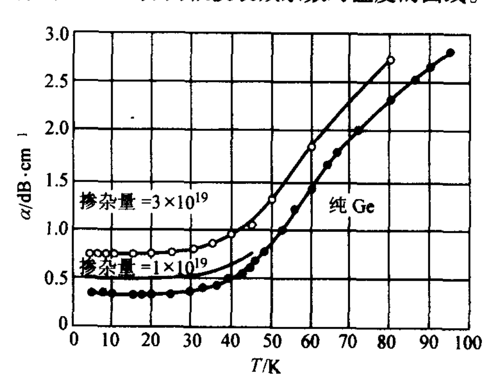


图 11.2-43　纯 Ge 和掺 As 的 n 型半导体的 <110> 方向纵波衰减系数对温度曲线

7.5.3　绝缘材料中的电子内耗

绝缘材料中的电子处于束缚状态，但这些束缚电子有其他的等效位置，弛豫现象使电子可在这些等效位置之间重新分布，这种效应非常类似点缺陷的弛豫，不过跳动的不是离子或原子，而是电子。在某些绝缘材料中引入杂质或空位，

电子也可能被杂质或空位所俘获，成为一个弹性偶极子。图11.2-44就是电子在绝缘体 Fe_3O_4 中等效位置重新分布的一个例子。在 $f=90$ Hz 频率下，Fe_3O_4 <111> 纵波有二个内耗峰，一个在 40 K，另一个在 95 K，模量在 115 K 显示极小。

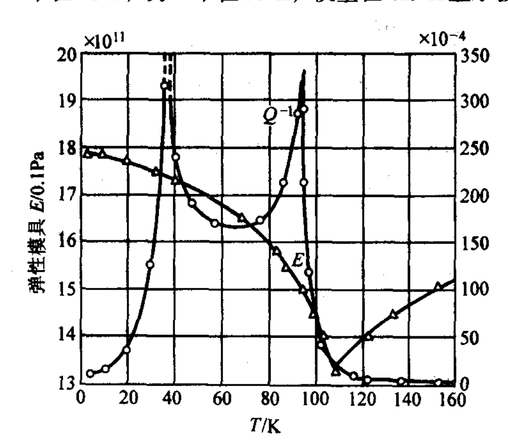


图 11.2-44　Fe_3O_4 中的电子内耗

内耗是材料的普遍现象，它具有敏感性，能反映微观结构的组态，是其他测量方法所不能达到的。他能表征材料的许多性质，如扩散，阻尼，界面黏滞，相变等。目前已从固体内耗的研究扩展到液体，如对蛋白质的内耗探索。

由于内耗反映的是材料微观结构的组态、性质，而实际材料往往存在多种的缺陷组合，是一个复杂的微结构系统，因此用内耗的手段研究和表征材料的特性时，对实际材料有时往往不能像测量一般力学性能那样，用一种方法，一个频率，一次测量就能决定。我们在实际应用中，需按所表征的微观性质，针对该缺陷对频率、应变、温度的关系作有目的选择应采用的内耗测量方法，并配合其他研究材料微观机构的手段，结合材料的处理历史，做出对该材料微观机构的科学的判断和表征。

由于内耗测量的敏感性决定了他在材料研究和表征中其他方法所不能替代的特殊地位，目前已越来越多的被材料工作者应用于材料的一些基本性质的测量和表征中，如对金属材料的阻尼性能表征（GB/T 13665—92），复合材料的界面黏滞表征，扩散系数的测量，过饱和固溶体沉淀，结构材料和功能材料的相变温度表征等。

编写：张骥华（上海交通大学）

第 3 章　场离子显微镜和原子探针

1　场离子显微镜

1.1　场离子显微镜的结构

图 11.3-1 示意说明了场离子显微镜结构，它由一个真空容器组成，被研究材料的样品制成针尖形状，其尖端曲率半径约为 50 nm，被固定在距离荧光屏大约 50 mm 的位置。样品被冷却至深低温，以减小原子的热振动，使原子的图像稳定可辨，并接 3 ~ 30 kV 正高压作为阳极。仪器工作时，首先将容器抽到 10^{-8} Pa 的真空度，然后通入氦气、氖气或氩气等成像气体至 10^{-3} Pa。在加上足够高的电压时，样品尖端附近的气体原子发生极化和电离，气体离子在电场作用下射向荧光屏产生亮斑，在荧光屏上即可显示尖端表层原子的清晰图像，如图 11.3-2 所示，其中每一亮点都是单个原子的像。为了使图像得到增强，在荧光屏前面放置一块微通道板，当气体离子射入微通道板后，产生一束增强的二次电子，二次电子轰击到荧光屏上产生一个增强的亮斑。

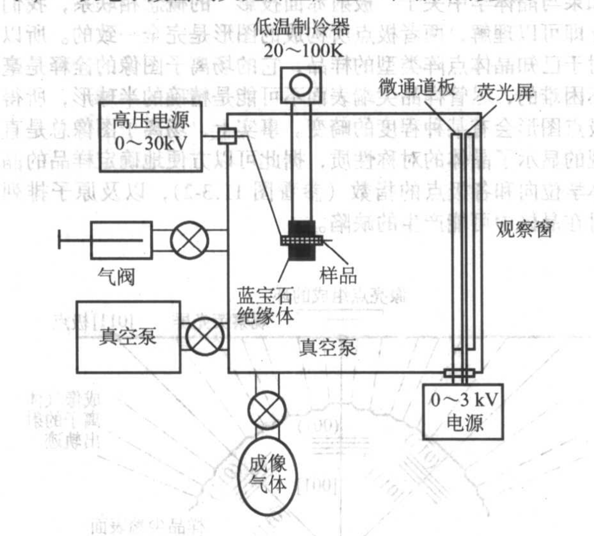


图 11.3-1　场离子显微镜结构示意图

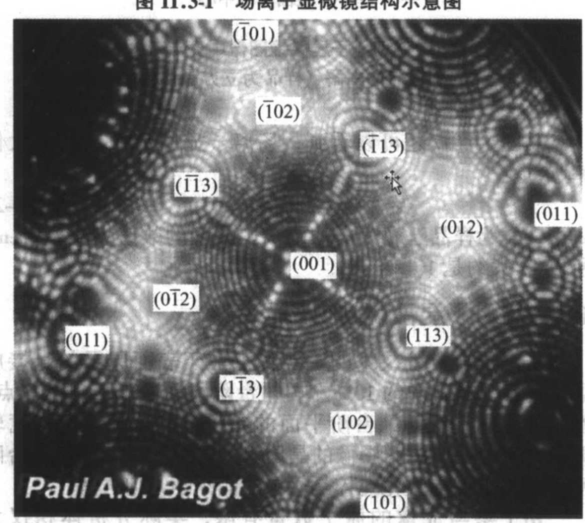


图 11.3-2　铂-铑合金单晶的场离子显微镜图像

通常采用以下方法制备场离子显微镜分析用的针尖状样品：先将样品加工成直径或边长小于 0.5 mm 的圆形或方形细丝，然后在密度较大的惰性液体上注入一薄层（一般 6 ~ 8 mm 厚）电解液，将丝状样品垂直放入电解液中进行电解抛光，在样品中部产生颈状区，然后对颈状区进行更缓慢的电解抛光，直至下半部由于受重力作用而同上半部分离，这样就得到上下两个针尖样品（图 11.3-3）。如果从薄膜或薄带上取下极细（微米级）的丝状样品，则应采用显微电解抛光技术：用铂丝弯曲成直径约 2.5 mm 的小环做负极，环中充满电解液，将丝状样品插入环中，在样品和铂丝间通上脉冲电流，进而完成针尖样品的制备过程，操作在显微镜下完成（图 11.3-4）。这种方法还可以用来修整已用过的针尖样品，以便重新利用该样品进行分析。

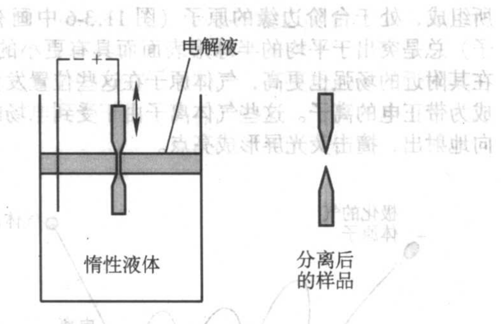


图 11.3-3　电解抛光示意图

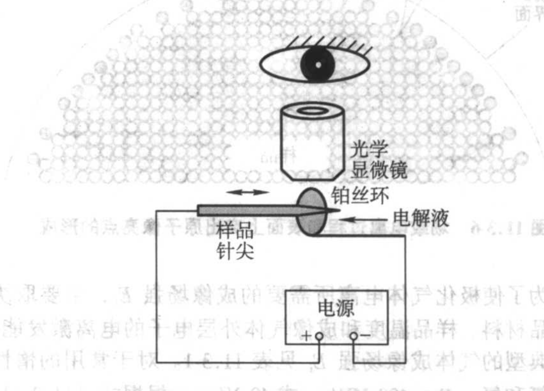


图 11.3-4　显微电解抛光示意图

最新的进展是采用聚焦离子束（FIB）来制备针尖状样品。图 11.3-5 显示了用环形 FIB 制备针尖状样品的过程。该方法不仅可以制备常规的金属样品，还可以制备出垂直于薄膜膜面方向的多层膜针尖样品，也可以将非常脆的样品加工成针尖状。FIB 制备针尖状样品技术的发展为原子探针技术的推广起到了很大的作用。

1.2　场致电离和原子成像

如果样品被加上数值为 U 的正电位，它与接地的阴极之间将存在一个发散的电场，并以曲率半径 r 极小的尖端表面附近产生的场强 E 为最高：

$$E \approx U/5r \tag{11.3-1}$$

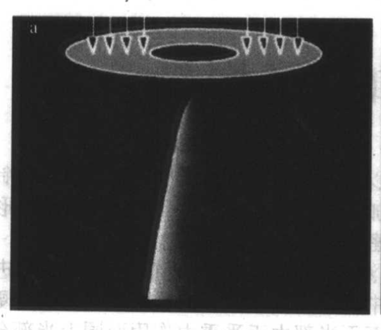
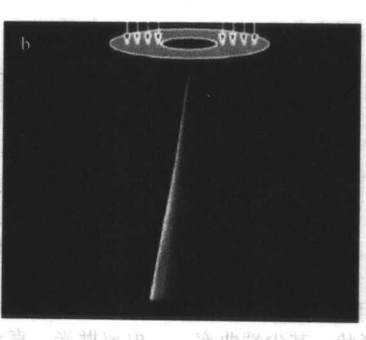
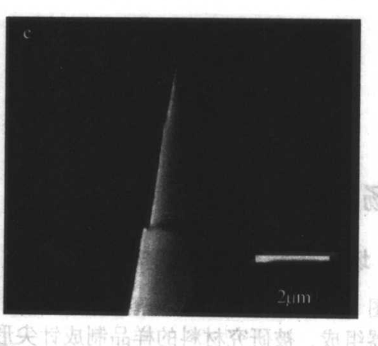




图 11.3-5　聚焦离子束制备针尖状样品示意图

当成像气体进入容器后，受到自身动能的驱使可能会有一部分达到阳极附近，在极高的电位梯度作用下气体原子发生极化，即中性原子的正、负电荷中心分离而成为一个电偶极子。尽管样品尖端的晶体表面近似地呈半球形，可是由于原子的不可分性，这一表面实际上是由许多原子平面的台阶所组成，处于台阶边缘的原子（图 11.3-6 中画有阴影的原子）总是突出于平均的半球形表面而具有更小的曲率半径，在其附近的场强也更高，气体原子在这些位置发生场致电离成为带正电的离子。这些气体离子由于受到电场的加速而径向地射出，撞击荧光屏形成亮点。

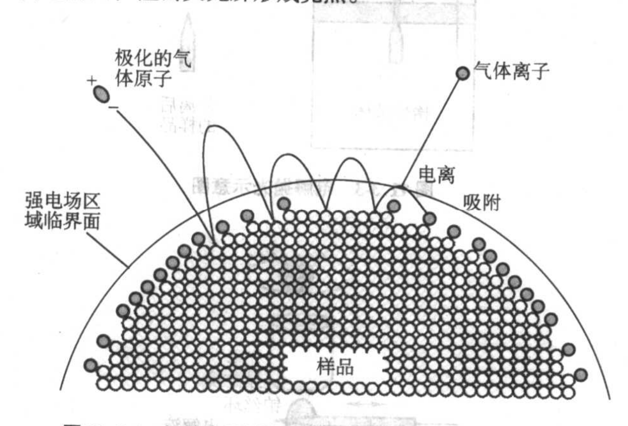


图 11.3-6　场致电离过程和表面上突出原子像亮点的形成

为了使极化气体电离所需要的成像场强 E_i，主要取决于样品材料、样品温度和成像气体外层电子的电离激发能。几种典型的气体成像场强 E_i 见表 11.3-1。对于常用的惰性气体氦和氖，$E_i \approx 400$ MV/cm 或 40 V/nm；根据式（11.3-1），当 $r = 10 \sim 300$ nm 时，在尖端表面附近产生这样高的场强所需要的样品电位 U 并不高，仅为 5～50 kV 左右。

表 11.3-1　几种气体的成像场强

气体	E_i/MV·cm^{-1}	气体	E_i/MV·cm^{-1}
He	450	Ar	230
Ne	370	Kr	190
H_2	230		

1.3　图像的诠释

如上所述，场离子显微镜图像中每一个亮点，实际上是样品尖端表面一个突出原子的像。由图 11.3-2 我们看到，整个图像由大量环绕若干中心的圆形亮点环所构成，其形成的机理可由图 11.3-7 得到解释。设想某一立方晶体样品细丝的长轴方向为［001］，则（001）晶面与样品尖端半球形表面的交线即为一系列同心圆环，它们同时也就是表面台阶的边缘线。因此，图像中同一圆环上的亮点，正是同一台阶边缘位置上突出原子的像，而同心亮点环的中心则为该原子面法线的径向投影极点，可以用它的晶面指数表示。

图 11.3-7 也画出了另外两个｛011｝低指数晶向及其相应的晶面台阶。不难看出，平整的荧光屏上所显示的同心亮点环中心的位置，就是许多不同指数晶面法线的极点投影。如果与晶体学中关于“极射赤面投影”的概念相联系，我们立即可以理解，两者极点所构成的图形是完全一致的。所以对于已知晶体点阵类型的样品，它的场离子图像的诠释是毫不困难的，尽管样品尖端表面不可能是精确的半球形，所得极点图形会有某种程度的畸变。事实上，场离子图像总是直观的显示了晶体的对称性质，据此可以方便地确定样品的晶体学位向和各极点的指数（参看图 11.3-2），以及原子排列时在晶体中可能产生的缺陷。

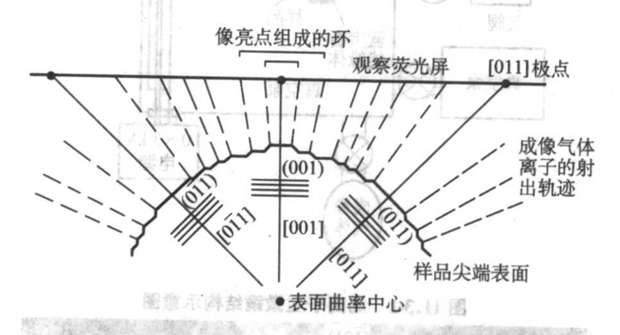


图 11.3-7　场离子显微镜图像中亮点环的形成及其极点的图解（样品为立方晶体单晶）

从图 11.3-7 还可以看到，场离子显微镜图像的放大倍率 M 是：

$$M = R/r \tag{11.3-2}$$

式中，R 为样品至观察屏的距离，典型的数值为 5～10 cm，所以 M 大约是 10^6 倍。

1.4　场离子显微镜的应用

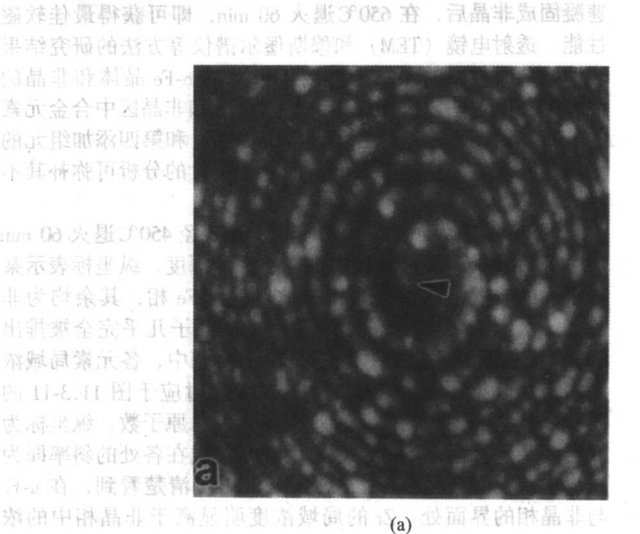
场离子显微镜技术的主要优点在于表面原子的直接成像，通常只有其中约 10%左右的台阶边缘原子给出像亮点；在某些理想情况下，台阶平面的原子也能成像，但衬度较差。对于单晶样品，图像的晶体学位向特征十分明显，台阶平面或极点的指数化纯粹是简单的晶体学几何方法。

由于参与成像的原子数量有限，实际分析体积仅为 10^{-21} m^3，因而场离子显微镜只能研究在大块样品内分布均匀且密度较高的结构细节，否则观察到某一现象的几率有



限。例如，若位错的密度为 $10^8 cm^{-2}$，则在 $10^{-10} cm^2$ 的成像表面内将难以被发现。对于结合键强度或熔点较低的材料，由于蒸发场强太低，不易获得稳定的图像；多元合金的图像，常常因为浓度起伏等造成图像的某种不规则性，其中各种组成元素的蒸发场强也不相同，图像不稳定，分析较困难。此外，在成像场强的作用下，样品经受着极高的机械应力（如果 $E_i = 47.5$ MV/cm，应力高达 10 kN/mm^2），可能使样品发生组织结构的变化，如位错形核或重新排列、产生高密度的假象空位或形变孪晶等，甚至引起样品尖端的崩裂。

1）位错　鉴于上述的局限性，场离子显微镜不太可能用来研究形变样品内的位错排列及其交互作用。但是，当有位错在样品尖端表面露头时，其场离子图像所出现的变化却是与位错的模型非常符合的。图 11.3-8a 为 Fe-Be 合金的场离子显微图像，箭头处为一个螺旋位错的露头。本来，理想晶体的表面台阶所产生的图像应是规则的同心亮点环。图 11.3-8b 为中子辐照过的压力容器钢的场离子显微图像，箭头处为双螺旋位错的两个露头。


(a)

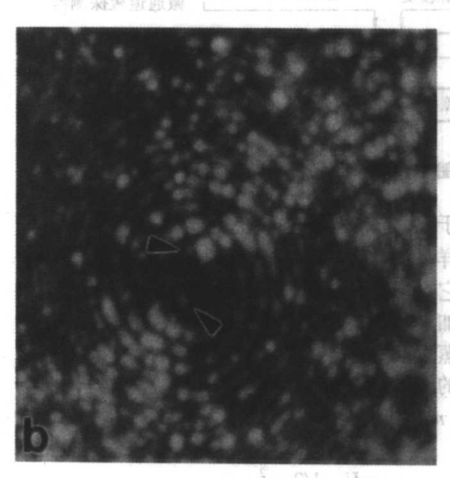

(b)

图 11.3-8　螺旋位错的场离子显微图像（a）在 Fe-Be 合金中的单螺旋位错（b）中子辐照过的压力容器钢中的双螺旋位错

2）界面缺陷　界面原子结构的研究是场离子显微镜最早的、也是十分成功的应用之一，现有的晶界构造理论在很大程度上仰赖于它的许多观察结果，因为图像可以清晰地显示晶界两侧原子的排列和位向关系（精度达 ±2°）。

图 11.3-9 是含有一条晶界的金属钨的场离子图像。显然，它由两个不同位向的晶体组成；我们可以看到，晶界两侧原子的配合是十分紧密的。

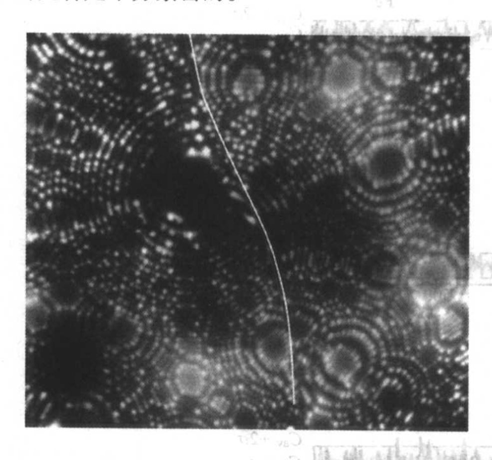


图 11.3-9　钨晶界的场离子图像

此外，利用场离子显微镜还可以在原子分辨的水平上研究第二相析出或有序化转变过程。场离子显微镜作为一种表面分析仪器，也应用于外延生长，氧化与腐蚀等方面的研究。将样品进行脉冲加热，通过原子的迁移，还能测定表面扩散速率等。

2　原子探针及其应用

在场离子显微镜中，如果场强超过某一临界值，将发生场致蒸发，即样品尖端处的原子以正离子形式被蒸发，并在电场的作用下射向荧光屏。E_e 叫做临界场致蒸发场强，某些金属的蒸发场强 E_e 如表 11.3-2 所示。

表 11.3-2　某些金属的蒸发场强

金属	难熔金属	过渡族金属	Sn	Al
E_e/MV·cm^{-1}	400 ~ 500	300 ~ 400	220	160

由于表面上突出的原子具有较高的位能，总是比那些不处于台阶边缘的原子更容易发生蒸发，它们也正是最有利于引起场致电离的原子。所以，当一个处于台阶边缘的原子被蒸发后，与它挨着的一个或几个原子将突出于表面，并随后逐个地被蒸发；据此，场致蒸发可以用来对样品进行剥层分析，显示原子排列的三维结构。

场致蒸发现象的一个应用是所谓的“原子探针”，第一台原子探针也是由 E. W. Müller 等在 1968 年制造出来的，它可以用来鉴定样品表面单个原子的元素类别，其工作原理如图 11.3-10 所示。



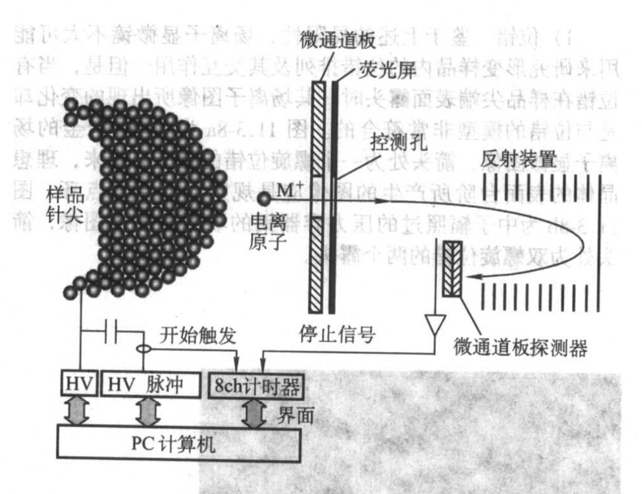


图 11.3-10 原子探针结构示意

首先，在低于 E_e 的成像条件下获得样品表面的场离子图像，通过调节样品的位向，使欲分析的某一原子像点对准荧光屏的小孔，它可以是偏析的溶质原子或细小的沉淀物相等等。当样品被加上一个高于蒸发场强的脉冲高压时，该原子的离子可能被蒸发而穿过小孔，配上飞行时间质谱仪，离子到达飞行管道的终端而被高灵敏度的离子检测器所检测。若离子的价数为 n，质量为 m，飞行速度为 v，则其动能为：

$$neU = 1/2mv^2$$

式中，U 为脉冲高压。可见，离子的飞行速度取决于离子的质量，如果测得其飞行时间 t，而样品到检测器的距离为 s，则我们可以计算出离子的质荷比

$$\frac{m}{n} = 2eU\frac{t^2}{s^2} \tag{11.3-3}$$

由此可以达到逐个检测原子并进行化学成分分析的目的。但它只能获得不同原子在一个方向（深度方向）的位置信息。

原子探针具有极佳的深度方向分辨率，为 0.2 nm。进行原子探针分析时，原子逐个从试样表面蒸发出来。通常探测孔的直径为 2 ~ 3 mm，而场离子显微镜图像的放大倍率一般为 10^6，对应于样品尖端表面上直径为 2 ~ 3 nm 的范围，蒸发样品尖端表面上一个原子面可收集到穿过探测孔的 50 ~ 100 个原子。把这些原子作为一个数据组，即可得到原子面上各组元的面浓度。逐层蒸发试样，可得到沿深度方向的成分分布，其位置精确度为一个晶面间距。如探测小柱体穿过界面时，可获得界面附近的元素分布。

FeZrB 是 90 年代研制出来的软磁材料。该材料经熔融快速凝固成非晶后，在 650℃退火 60 min，即可获得最佳软磁性能。透射电镜（TEM）和穆斯堡尔谱仪等方法的研究结果表明，此时材料的微结构为纳米尺寸的 α-Fe 晶体和非晶的混合物。但这些方法无法得到纳米晶区和非晶区中合金元素的分布，因而无法把握合金元素（如硼）和第四添加组元的作用及其对软磁性能的影响，而原子探针的分析可弥补其不足。

图 11.3-11 为原子探针对非晶 FeZrB 经 450℃退火 60 min 后的分析结果。横坐标表示试样的探测深度，纵坐标表示某一组元的浓度，两条垂直虚线之间是 α-Fe 相，其余均为非晶相。从图 11.3-11 可清晰地看到，Zr 原子几乎完全被排出 α-Fe，而 B 元素仍过饱和地溶解在 α-Fe 相中，各元素局域浓度的定量值见图 11.3-12。图 11.3-12 为对应于图 11.3-11 的累积成分剖面图，横坐标表示探测到的总原子数，纵坐标为探测到某一种组元的原子数。因此该曲线在各处的斜率即为试样中该处的局域浓度。从图 11.3-11 可清楚看到，在 α-Fe 与非晶相的界面处，Zr 的局域浓度明显高于非晶相中的浓度，说明 Zr 原子在生长中的 α-Fe 相边缘富集。这表明大溶质原子的长程扩散过程有效地控制着 α-Fe 相的长大，这是 FeZrB 中形成纳米晶的重要原因之一。

对添加 Cu 的 Fe-7Zr-3B-1Cu 合金，原子探针研究结果发现，Cu 原子在 α-Fe 结晶以前形成富 Cu 的原子团簇（cluster）。在 α-Fe 形核生长阶段，它会紧靠着富 Cu 原子团簇（图 11.3-13）生成，这表明添加 Cu 元素增加了 α-Fe 相的形核密度，细化了 α-Fe 相的晶粒尺寸，从而提高了软磁性能。

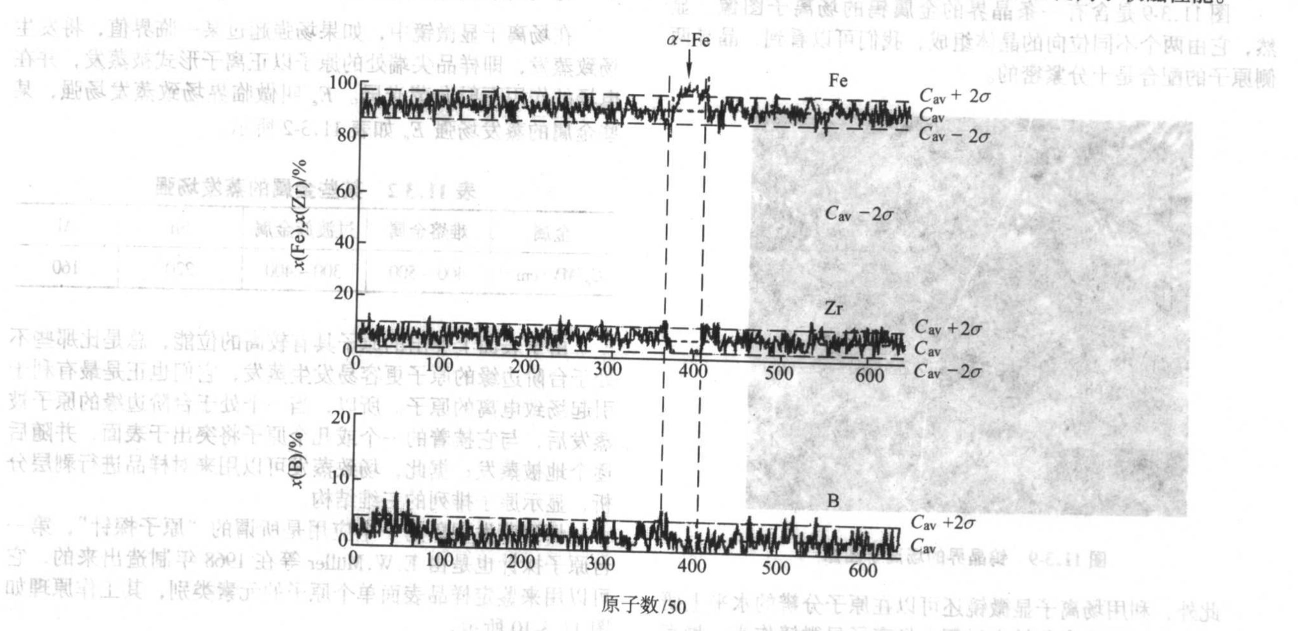


图 11.3-11 $Fe_{90}Zr_7B_3$ 在 450℃退火 60 min 后的 Fe、Zr 和 B 的浓度随深度的分布图

（图中 C_{av} 为平均浓度，σ 为标准偏差）

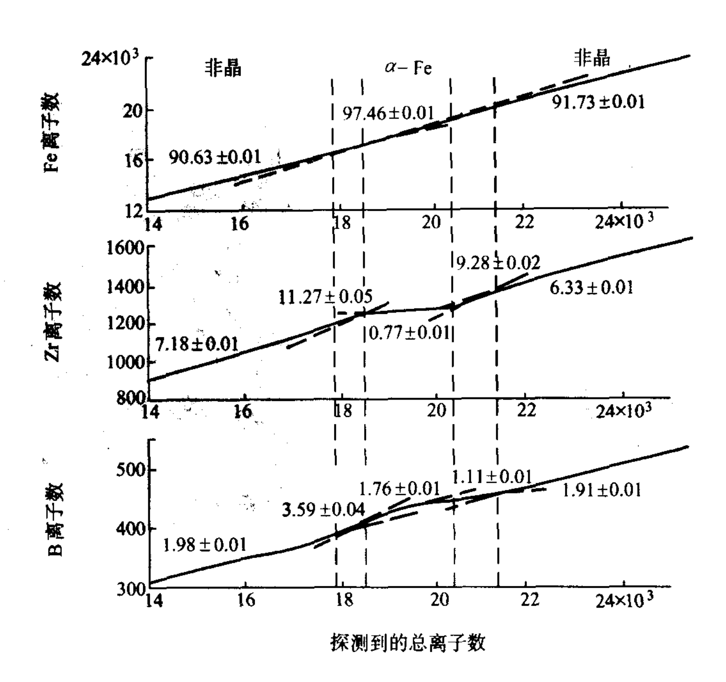


图 11.3-12　对应于图 11.3-11 的原子探针累积成分剖面图
（曲线的斜率即为样品中该组元的局域浓度，α-Fe/非晶相界面处 Zr 浓度较高）

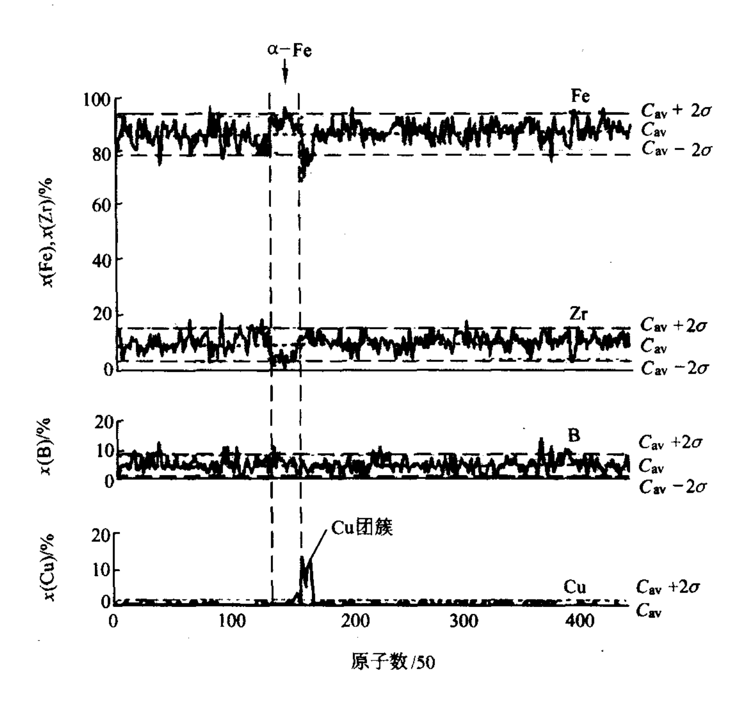


图 11.3-13　Fe-7Zr-3B-1Cu 经 450℃退火 60 min 后的 Fe、Zr、B 和 Cu 的浓度随深度的分布图
（图中 C_{av} 为平均浓度，σ 为标准偏差）

3　三维原子探针

3.1　三维原子探针的结构

三维原子探针大约是在 1995 年才推向市场的新型分析仪器，是在原子探针的基础上发展的：在原子探针样品尖端叠加脉冲电压使原子电离并蒸发，用飞行时间质谱仪测定离子的质量/电荷比来确定该离子的种类，用位置敏感探头确定原子的位置（见图 11.3-14)。它可以对不同元素的原子逐个进行分析，并给出纳米空间中不同元素原子的三维分布图形，分辨率接近原子尺度，是目前最微观、且分析精度较高的一种定量分析手段。因此三维原子探针可以直接观察到溶质原子偏聚在位错附近形成的 Cottrell 气团，可以分析界面处原子的偏聚，研究沉淀相的析出过程、非晶晶化时原子扩散和晶体成核的过程，分析各种合金元素在纳米晶材料不同相及界面上的分布等。目前它的应用范围还局限于导电物质，如果能实现采用激光激发产生离子，则可用于非导电物质。由于它不能获得晶体结构方面的信息，所以有时还需要配合使用高分辨透射电镜进行分析。

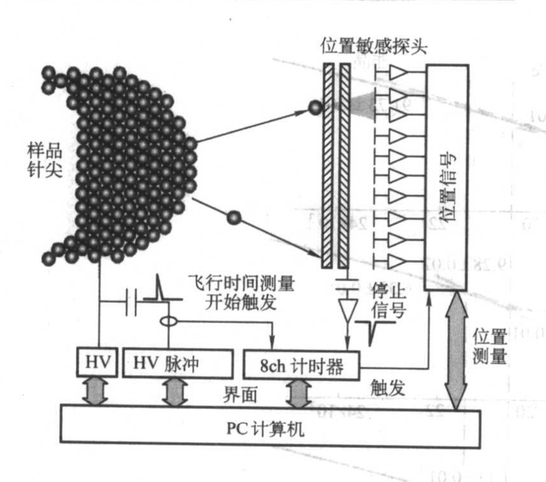


图 11.3-14　三维原子探针的结构示意图

图 11.3-15　有序 FeAl 合金中硼原子在刃型位错附近的 Cottrell 气团

3.2　三维原子探针的应用举例

3.2.1　Cottrell 气团的直接观察

溶质原子偏聚在位错附近对位错的钉扎是了解合金元素影响材料各种力学性能的重要基础。Cottrell 和 Bilby 在 1949 年提出了一个假设：钢中 C 原子在位错附近偏聚后会围绕着位错形成气团，人们称之为 Cottrell 气团，对位错产生钉扎作用。用这种假设可以解释低碳钢中屈服和应变时效现象。从那时起，溶质原子与位错的弹性交互作用就受到广泛注意。但是，直接观察到 Cottrell 气团，还是在出现三维原子探针后才实现的。

如同钢中存在 C 原子偏聚在位错附近形成的 Cottrell 气团，B 原子在 FeAl 有序合金位错附近偏聚也会形成 Cottrell 气团。图 11.3-15 是利用三维原子探针对 FeAl 有序合金的分析结果。含有 0.04% B（摩尔分数）元素的 FeAl（40% Al，摩尔分数）合金，有序化后是 B2 结构，晶体的（100）面是超点阵面，Fe 和 Al 原子相互交替占据该面。图中只给出垂直于刃型位错线截面上的一层 Al 原子，可以分辨出 Al 原子排列构成的原子面，面间距约为 0.29 nm，从前面自左而右数至第 21 个原子面，然后从这个原子面后端自右向左数至原来开始的的那个原子面，共有 22 个原子面，这说明图中存在一个自上而下的刃型位错，刃型位错的示意图画在图的左上方。B 原子围绕着刃型位错成细圆柱状分布，即 Cottrell 气团，每一个点表示测量得到的一个 B 原子。气团中 B 元素的最高含量为 3.0%，平均含量为 2.0%，是 B 元素添加量的 50 倍。形成 B 原子的 Cottrell 气团后，FeAl 合金单晶体的应力应变曲线中也出现了明显的上下屈服点。

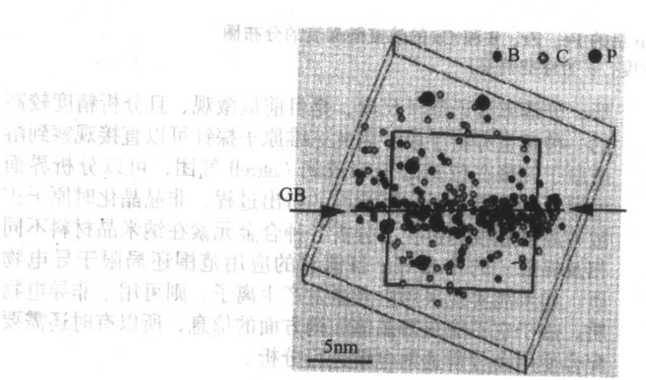
3.2.2　B 元素在深冲钢板晶界上的偏聚

超低碳的 IF 深冲钢板是汽车制造工业中的一种重要原材料。降低 C 元素和 N 元素可以提高钢板的成型性能，但会降低晶界的的结合力，在经受深冲变形时会造成晶间的脆性断裂，而添加微量 B 元素是一种补救的办法，且不影响成型性能。用示踪原子和俄歇电子谱方法研究的结果表明，B 原子在再结晶初期就会偏聚在晶界上，起到强化晶界的作用。研究 B 原子在晶界上偏聚的情况，三维原子探针是最合适的方法，前提是在试样的针尖上存在晶界。图 11.3-16 是三维原子探针的分析结果，可以看出 B 原子偏聚在晶界上，并延伸到晶界两侧 1～1.5 nm 处。B 元素在晶界上的浓度是添加含量的 250 倍，在再结晶的初期，P 元素不发生明显的晶界偏聚。

3.2.3　铝合金中弥散相的析出过程

淬火固溶处理后时效沉淀强化是增加 Al 合金强度和硬度的有效方法。Al-Cu 合金是一种典型的代表，添加微量 Mg 和 Ag 元素后，除了 θ（$CuAl_2$）沉淀相外，还出现了一种 Ω 相。图 11.3-17 是 Al-1.7Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金经过固溶时效处理后（190℃-8 h）的 TEM 明场像，显示有片状的 θ 和 Ω 相，与 <211> 痕迹一致的薄片是在 {111} 面上的 Ω 相，与 [011] 痕迹一致的薄片是在（001）面上的 θ 相。Ω 相热稳定性好，不易聚集长大，有利于提高合金的高温强度。用三维原子探针研究这种 Al 合金在淬火时效时 θ 相和 Ω 相的形成过程，可揭示 Ω 相热稳定性好的原因。

Al-1.9Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金样品固溶处理后在 180℃时效 15 s，从三维原子探针的分析结果中可以看到形成了 Mg-Ag 富集的 GP 区，其中不含 Cu 元素。在 180℃继续时效时，Cu 原子 向 Mg-Ag 富集的 GP 区中扩散，形成了 20%（摩尔分数）



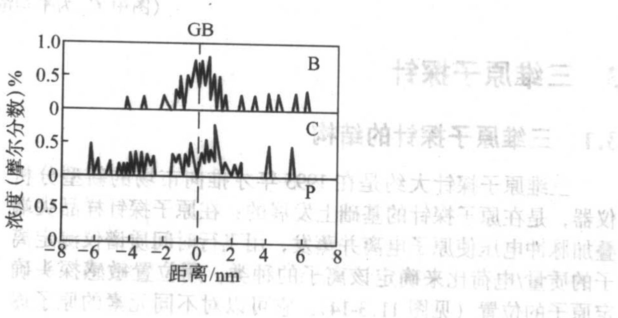


图 11.3-16　B、C、P 原子在深冲钢板晶界（GB）附近的三维分布图及其在晶界附近的浓度分布



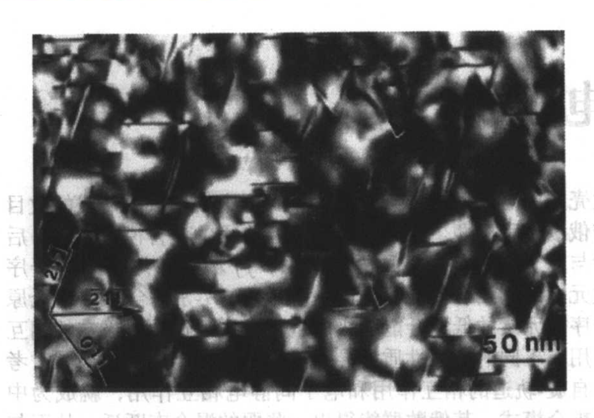


图 11.3-17 Al-1.7Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金经过固溶时效处理后（190℃-8 h）的 TEM 明场象

Cu-20%（摩尔分数）Mg-10%（摩尔分数）Ag 的 {111} GP 区，继续时效，Mg 和 Ag 原子从 GP 区中心迁移至析出相与 α-Al 的界面处，GP 区转变成 Ω 相，Ω 相的中心部位含 33%（摩尔分数）Cu 元素。图 11.3-18a 是样品在 180℃时效 10 h 后，用三维原子探针获得的分析结果，Ω 相平行于（111）面而 θ 相平行于（100）面。图 11.3-18b 和图 11.3-18c 是对应于图 11.3-18a 中 b、c 直线处的 Ω 相和 θ 相断面中 Cu、Mg、Ag 原子的浓度分布，可以看出 Mg 和 Ag 原子聚集在 Ω 相/基体界面上，Ω 相生长时 Mg 和 Ag 原子必须先要向基体中扩散，所以 Ω 相热稳定性好，不易长大。

3.2.4 多层膜材料界面的分析

多层薄膜材料是一种具有巨磁阻现象的功能薄膜材料，用作数据的存储和记录，通过多种不同元素交替沉积而成。图 11.3-19 是用三维原子探针分析 Ni、Co 和 Cu 原子在多层薄膜中的分布结果，它的针尖状样品是用聚焦离子束的方法制备的。薄膜是在高真空环境中采用溅射沉积的方法制备，在硅的基片上交互沉积不同元素组成的薄层，每层薄膜的成分和厚度是：Ni-20Fe（5 nm）/Co-10Fe（4 nm）/Cu（3 nm）/Co-10Fe（4 nm）。从图 11.3-19a 可以看出各层界面的粗糙度、界面处不同原子之间的扩散混合情况。从图 11.3-19b 可以分

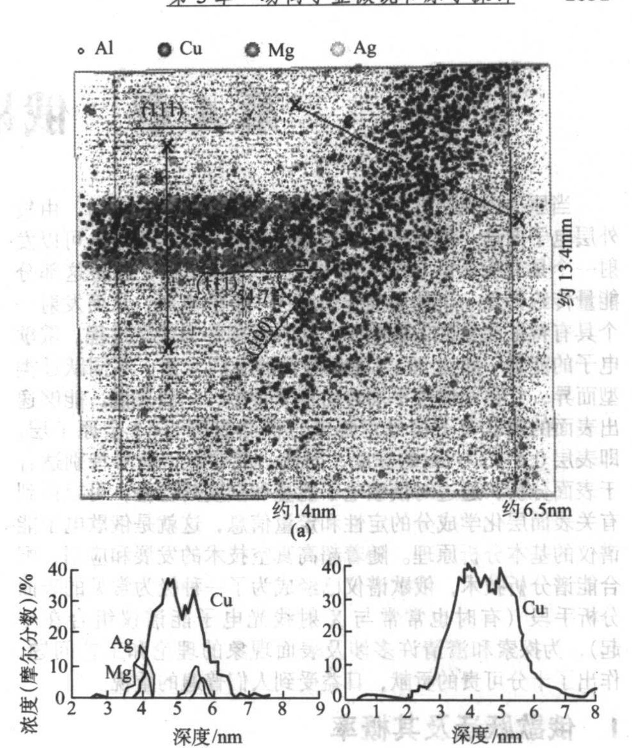


图 11.3-18 Al-1.7Cu-0.3Mg-0.2Ag 合金在 180℃-10 h 时效后用三维原子探针分析获得的结果

辨出一层一层的原子面，并且可以看出虽然每一层的成分不同，但他们在沉积生长时都是沿着同一个晶体学方向〈111〉生长，这对提高薄膜的性能是一个重要因素。可以看出，研究多层膜材料显微组织与物理性能之间的关系，三维原子探针是一种有效的分析手段。

三维原子探针技术的广泛应用，必将推动材料科学研究工作的发展，人们将有可能从原子尺度来认识一些目前还不太清楚的问题。

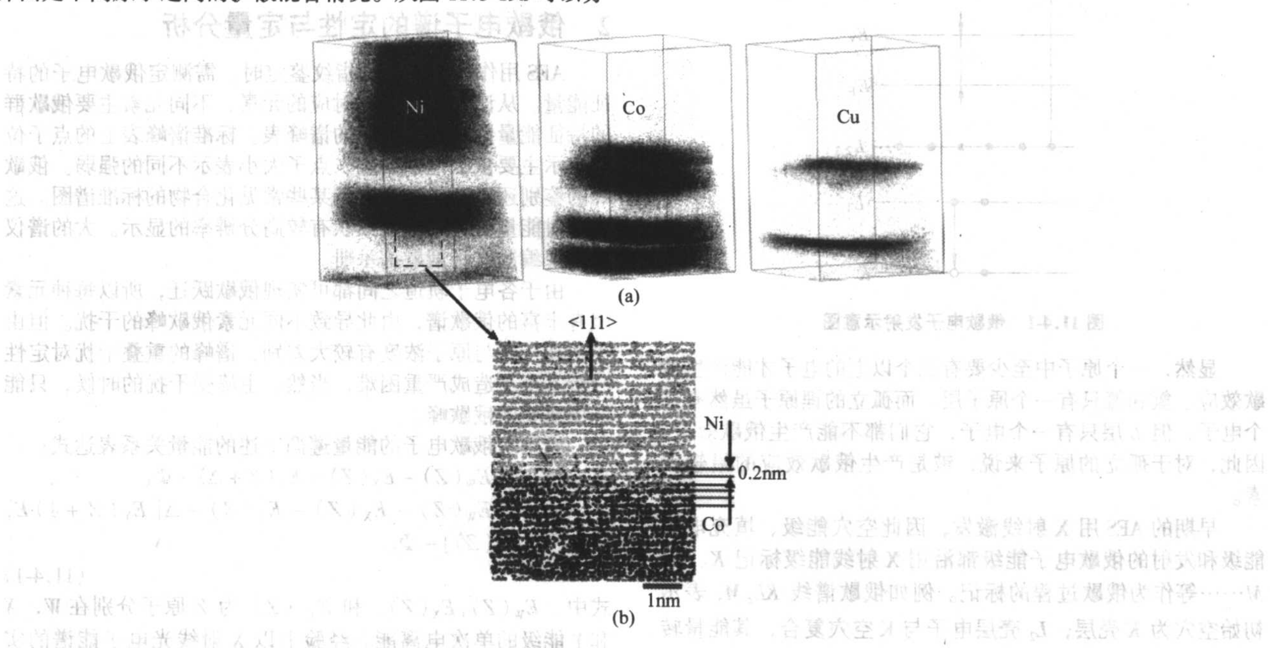


图 11.3-19 (a) Ni, Co 和 Cu 原子在多层膜中的三维分布图（体积约为 20 nm×20 nm×35 nm），(b) 所选区域两层膜之间的剖面图

编写：刘文庆（上海大学）
周邦新（上海大学）



第4章　俄歇电子能谱仪

当原子内壳层电子因电离激发而留下一个空位时，由较外层电子向这一能级跃迁使原子能量释放的过程中，可以发射一个具有特征能量的X射线光子，或者也可以将这部分能量传给另外一个外层电子引起进一步的电离，从而发射一个具有特征能量的俄歇电子。这种过程称为俄歇过程。俄歇电子的能量一般为50~1 500 eV，随不同元素、不同跃迁类型而异，它在固体中平均自由程非常短，一般来说，能够逸出表面的俄歇电子信号主要来自样品表层2~3个原子层，即表层0.5~2.0 nm的深度，因此，俄歇电子信号特别适合于表面分析，通过对俄歇电子能量和强度的检验，可以得到有关表面层化学成分的定性和定量信息，这就是俄歇电子能谱仪的基本分析原理。随着超高真空技术的发展和应用，配合能谱分析技术，俄歇谱仪已经成为了一种极为常见的表面分析手段（有时也常常与X射线光电子能谱仪组合在一起），为探索和澄清许多涉及表面现象的理论和工艺问题，作出了十分可贵的贡献，日益受到人们普遍的重视。

1　俄歇跃迁及其概率

俄歇效应的基本过程如图11.4-1所示。原子内部或外部因素可以引起原子内壳层电子跃迁，形成具有初始空穴的原子，其退激发过程可以发射特征射线或发射俄歇电子，后者即能级与能级的电子相互作用后，一个电子与能级空穴复合后，释放的能量转移到另一电子，如获得的能量足以克服其束缚能，就脱离原子成为向外发射的俄歇电子，此时原子成为具有两个空穴的双重电离的离子。俄歇电子的动能（特征能量）只与能级有关，而与激发初始空穴的入射粒子能量无关，这是AES的一个特点。

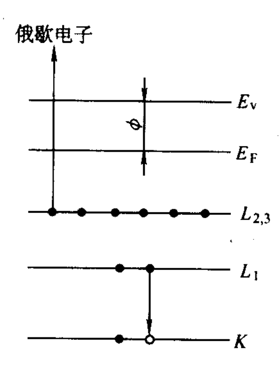


图11.4-1　俄歇电子发射示意图

显然，一个原子中至少要有三个以上的电子才能产生俄歇效应。氢和氦只有一个原子层，而孤立的锂原子虽然有三个电子，但L层只有一个电子，它们都不能产生俄歇效应，因此，对于孤立的原子来说，铍是产生俄歇效应的最轻元素。

早期的AES用X射线激发，因此空穴能级、填充电子能级和发射的俄歇电子能级都沿用X射线能级标记K、L、M……等作为俄歇过程的标记。例如俄歇谱线KL_2M_3表示初始空穴为K壳层，L_2壳层电子与K空穴复合，其能量转移给M_3壳层电子，后者作为俄歇电子发射。最终出现的两个空穴也可在同一主壳层（主量子数n）上，如KL_1L_2等。

对同一空穴可产生不同的俄歇跃迁，初始空穴为K时，出现K系列俄歇跃迁，同一主壳层标记的俄歇跃迁还由于次壳层的不同而构成俄歇群，每一群中出现俄歇谱线的数目与俄歇过程中两个跃迁电子间相互作用的耦合模式有关。后者与原子序数存在某种内在联系，j-j耦合适用于高原子序数元素的高结合能能级间的俄歇效应；L-S耦合适用于低原子序数元素的低结合能能级的俄歇跃迁。这两种极端的相互作用有不同的守恒性质，导致不同的选择定则。如果同时考虑自旋-轨道的相互作用和电子间静电相互作用，就成为中间耦合模式，其俄歇群能得出一些弱的混合态跃迁，从而与实验结果吻合。

初始空穴与填充电子也可以处于同一主壳层的不同次壳层中，形成所谓的C-K（Coster-Kronig）跃迁，例如LLM、MMN等。当然K系列就不会出现C-K跃迁，如果三个能级属于同一主壳层，这种过程就称为超C-K跃迁，例如LLL、MMM等。在一定情况下，它们成为重要的研究对象，例如参与光电子发射的多体效应，导致伴峰的出现等。

气体元素的俄歇谱可较好地分辨出俄歇群中各谱线的结构。它和相应的固态元素俄歇谱有一定差别。首先，后者的半高宽大于气态的，使谱线结构在俄歇群中不易辨认。其次，俄歇群中各谱峰能量的相对值和相对强度与气态亦不同，表明原子周围的环境对不同能级的俄歇效应有不同影响。第三，价电子能带对空穴的屏蔽效应大为增加，导致俄歇群的特征能量有一定位移。这是研究俄歇化学位移的基础。

固态俄歇谱的形态与气态的相似时，称为类原子俄歇谱。许多元素主要俄歇跃迁的固态谱有类原子特征。而另一些固态谱与气态有很大差异。俄歇跃迁的末态有两个空穴，当它们之间的静电相互作用较弱，空穴态出现去局域化而形成能带结构，称为类能带俄歇谱，高原子序数元素的低结合能的俄歇跃迁，能出现更多的类能带俄歇谱。

2　俄歇电子谱的定性与定量分析

AES用作表面成分的指纹鉴定时，需测定俄歇电子的特征能量。从谱峰位置鉴别对应的元素，不同元素主要俄歇群的特征能量值可查对有关的谱峰表。标准谱峰表上的点子位置表示主要俄歇电子动能，点子大小表示不同的强弱。俄歇峰的鉴别还可查对纯元素及某些常见化合物的标准谱图。这种谱对能量位置的谱线形状有较高分辨率的显示。大的谱仪公司都编制这种俄歇谱手册。

由于各电子轨道之间都可实现俄歇跃迁，所以每种元素就有丰富的俄歇谱，由此导致不同元素俄歇峰的干扰。但由于跃迁几率与原子浓度有较大差别，谱峰的重叠干扰对定性分析不至于造成严重困难，当然，主峰受干扰的时候，只能选用次要的俄歇峰。

原则上俄歇电子的能量遵循下述的能量关系表达式：

$$E_{WXY} = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z+\Delta) - \Phi_A = E_W(Z) - E_X(Z) - E_Y(Z) - \Delta[E_Y(Z+1)E_Y(Z)] - \Phi_A \tag{11.4-1}$$

式中，$E_W(Z)$，$E_X(Z)$，和$E_Y(Z)$为Z原子分别在W，X和Y能级的单次电离能。经验上以X射线光电子能谱的实验测定值作为近似。Δ是俄歇校正项，这是由于发射的俄歇电子所处环境相当于$(Z+1)$的原子实，因此E_Y需作较大的弛豫能修正。Δ值与Z有关，处于0.5~1.5之间，上述考虑纯粹是经验的。Δ值还可以用半经验方法计算，由X



和 Y 两个电子的静电和交换互作用能得出。ϕ_A 是能量分析器的功函数，引入这一项，使 E_{WXY} 值成为从真空能级算起的实际测得的功能。试样与能量分析器作电连接时，它们的费米能级相同，按费米能级计算的俄歇电子动能为 E'_{WXY}（即俄歇特征能量），发射入真空后的动能为 $E'_{wxy}-\Phi_s$，由于样品与分析器之间的接触电势差为（$\Phi_s-\Phi_A$），所以进入分析器后，测得的动能 $E_{WXY}=E'_{WXY}-\Phi_s+(\Phi_s-\Phi_A)=E'_{WXY}-\Phi_A$。俄歇特征能量的测定与分析器的功函数密切有关。精确测定时，需随时校正值，以免分析器沾污引起功函数的改变。

俄歇电子能量 E_{WXY} 的实际值远比式（11.4-1）表示的要复杂，可以引入许多其他校正项，作为多电子体系的原子必然存在各种多体效应。W，X 和 Y 轨道电子的跃迁引起其他轨道电子弛豫，对空穴的静电屏蔽效应使俄歇电子的能量有相应变化。在固体情况下，还存在原子间的屏蔽效应，这是化学位移的重要成因。一般而言，原子周围的有效电荷密度增加时，俄歇峰向高能端移动，反之向低能端移动。轨道弛豫引起的能量位移有助于了解原子的化学环境和电子结构。

除了能量位移，俄歇群中各谱线的相对强度（跃迁几率）也随环境而改变，此外俄歇谱线的形状也是近年来研究的内容，当化合物形成新的退激发通道时，由于空穴寿命缩短，使谱线宽度增加。应该指出，引起谱线增宽的机理很多，除寿命加宽之外，空穴之间的静电退耦，表面荷电效应，分子间相互作用以及某些伴峰的能量弛豫机理，都可以使谱峰的线形展宽。

随俄歇峰主峰出现的伴峰也是有用的信息，可认为是化学效应形式之一，可以定性地解释为电子的带间跃迁。俄歇过程中末态的两个空穴分别隶属于化合物的不同原子时，称为原子间的俄歇过程。

总之，AES 定性分析时，除了俄歇峰的能量值外，它的线形及伴峰对表面状态都能提供有益的信息。进行这方面的工作需要理论工作的配合，作适当的模型计算，才能得到定量的结果。

AES 作定量分析时，通常测定表面成分的相对浓度。俄歇电子的计数与原子浓度之间的关系主要由初始空穴的电离几率和俄歇跃迁几率所决定。对固体还需考虑俄歇电子输运到表面，然后克服势垒逸出表面的过程。定性分析的基本公式如下：

$$I_A=G(1+r)I_pN\lambda(1-\omega)\Phi(E_p/E_w) \qquad (11.4\text{-}2)$$

式中，I_A 为俄歇电子计数率；G 为实验装置有关的仪器因子；r 为背散射因子；I_P 为入射电子束流强度；N 为单位体积中原子数；λ 是俄歇电子在固体中的非弹性散射平均自由程；ω 是 W 空穴的 X 射线荧光产额，而（$1-\omega$）就是俄歇电子产额；是能量为 E_p 的入射电子对 E_w 能级的电离几率。由上式作定量分析过于简化，许多因子实际上是深度 Z 的函数，在不同深度 I_p 不仅衰减成不同强度，还由于非弹性散射，其能量有一定分布，初级电子的背散射部分就更复杂。G 因子包含多种因素，如分析器类型，收集信号的模式，锁相放大器的调制电压幅度，分析器的能量分辨率及透射率，讯号等。各因子往往是电子能量的函数。

常用的 AES 定量分析采用下面两种实用方法。

（1）标样法

此法以经验的方法消除难以分别测定的各项因素。在相同的实验条件下，如果试样与标样的组成相近，以若干标样测定 $I_A=kN$，可得出工作曲线，如果量程较宽，k 值就明显偏离常数，但从工作曲线仍可精确测量出 N 值。

实施标样法并不太方便，使用标样一事就说明 K 值没有普适性。更重要的问题是标样的浓度没有可靠的方法来标定，由于表面偏析的缘故，表面浓度与体内浓度可存在相当差别，无法用化学方法标定表面浓度，如用其它表面分析手段标定，遇到与 AES 相同的困难。鉴于试样的制备与浓度标定相当费事，所以标样法只用于精确的定量分析。

（2）元素灵敏度因子法

在一定的实验条件下分别测定各个纯元素的特定俄歇跃迁在经历了固体内部的各种过程后，俄歇电子逸出表面的几率，称为灵敏度因子，它可以表示为

$$S=(1+r)\lambda(1-(\omega)\phi(E_p/E_w) \qquad (11.4\text{-}3)$$

与式（11.4-2）相比较，得出 i 原子的浓度为

$$N_i=\frac{1}{I_pG_i}\times\left(\frac{I_{Ai}}{S_i}\right) \qquad (11.4\text{-}4)$$

如果试样由 j 种元素组成，假设元素 i 的 S_i 不受其他元素影响，而 G_i 有相同的值 G，原子的总浓度为

$$N=\sum_j N_j=\frac{1}{I_pG}\sum_j\left(\frac{I_{Aj}}{S_j}\right) \qquad (11.4\text{-}5)$$

计算不同元素的相对浓度（原子百分数就更容易了）

$$C_i=\frac{N_i}{N}=\frac{(I_{Ai}/S_i)}{\sum_j(I_{Aj}/S_j)} \qquad (11.4\text{-}6)$$

实验采用相对灵敏度因子 S'，通常以纯 Ag 的元素灵敏度为基准，在相同条件下，测定 i 元素的 I_{Ai} 与 $I_{A\cdot Ag}$ 比较，定出一系列 i 元素的相对灵敏度因子 $S'=\frac{I_{Ai}}{I_{A\cdot Ag}}$，大的谱仪公司对其公司产品的相对灵敏度因子提供成套数据，不同谱仪的元素相对灵敏度因子的数据会有相当的出入。

3 实验装置与实验方法

3.1 实验装置

典型的俄歇电子能谱仪由以下几个部分组成：①超高真空分析室、快速进样系统、离子枪和多功能的样品处理室；②能量可调、束流稳定的电子枪；③二次电子能量分析器；④控制系统。系统的框图见图 11.4-2。

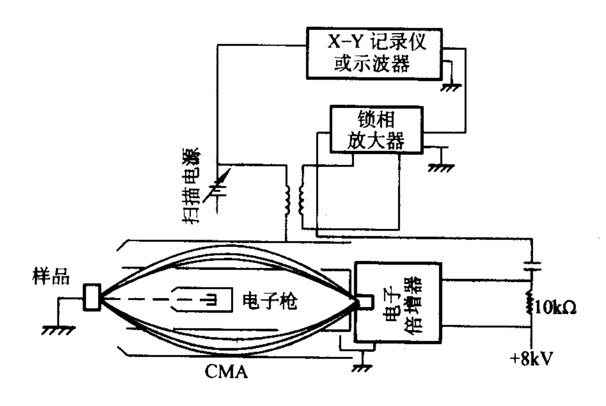


图 11.4-2 俄歇谱仪的结构示意图

扫描俄歇微探针的基本设备与上面相同，只是电子枪的性能更好，可得到更小的束斑，电子束可以作两维扫描，得到平面的分布信息。

电子枪的能量一般是 0～5 kV，如果对能量的单色性要求不高的话，其束流强度可以达到 200 μl，具有可调的稳流电路，并可调节聚焦的线度以控制表面的辐照密度，扫描俄歇电子枪要求灯丝有高的发射亮度和好的聚焦透镜。场发射阴极是一种更好的选择。

一般使用镜筒分析器（CMA）作为 AES 的能量分析器，它是静电偏转型的能量分析器，其能量分辨率取决于缝宽和半角孔径，当然，试样大小和位置对分辨率也有一定的影

响，减小狭缝可以提高分辨率。CMA 还可以用作角分辨测量，在入射狭缝处增加一个光阑，使环形接收角限于接收环上一小段立体角。

3.2 实验方法

AES 实验要求高的表面灵敏度和能量分辨率，与此相关的因素分述如下。

俄歇电子发射强度与入射电子能量 E_p 明显有关（图 11.4-3），可以直接由实验选定 E_p，对许多俄歇跃迁来说，E_p 的最佳值大体上是空穴电离能 E_w 的 3 倍或更高一些。这一数值还与入射角 θ（与样品表面法向的夹角）有关，增加 θ 后，E_p/E_w 之比亦可增大。入射电子束流强度 I_p 也有一个最佳值，此时不仅可以获得高灵敏度，同时对 I_p 引起的各种损伤也可以容忍。

定量分析原则上应计算俄歇峰的面积，但实际上存在许多困难，首先，俄歇峰只是巨大本底上的微弱信号，本底随能量的变化并非简单的线性关系，扣除本底有较大的人为因素，因此对谱峰作计算难以精确。其次，俄歇电子在逸出表面的输运过程中遭受各种能量损失，导致谱峰在低能端有一个拖长的“尾巴”，这是计算面积的又一困难，习惯上以 $dN(E)/dE$ 的峰-峰高度作为俄歇电子发射强度 I_A 的计数，这种处理在线型保持不变时作相对测定是完全有效的，它解决了巨大本底的扣除问题。如果样品成分（化学环境）有变化，引起线形的相对变化，用峰-峰高度来计数就会带来误差，也有人建议用向下的峰-本底的高度作为计数来改进。

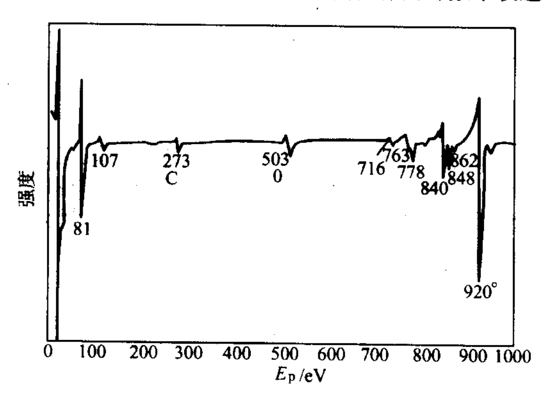


图 11.4-3 C、O、Cu 三种元素的俄歇微分谱

微分谱的信号强度还与调制电压 E_m 的幅度有关，在 E_m 较小时，$dN(E)/dE$ 值随 E_m 作线性增加，然后趋于饱和，饱和的出现是由于 E_m 值已超过俄歇峰的宽度，这将导致线形畸变，为此应限制 E_m 以期有线性的调制。由于分析器对线形加宽随能量增加，对较高能量的俄歇峰可用较大 E_m。

4 俄歇电子能谱在材料分析中的应用

俄歇电子谱方法是科学研究和材料分析的有力工具。主要用途如下。

1）原子的结构及能级分析。利用俄歇电子谱的方法，研究自由原子的结构及能级的状态，是当今原子物理研究中的重要课题。俄歇电子谱又如一把解剖刀，可以把原子的能级结构清晰地显示出来，在原子-原子、电子-原子碰撞领域的研究中，俄歇电子谱是不可缺少的工具。

2）在表面物理领域，俄歇电子谱更是扮演着重要的角色。它常用来分析固体表面的能带结构、态密度以及表面组分。近年来，利用俄歇电子谱法研究材料的表面态已取得可喜的进展，对钨单晶常用材料的清洁表面态的研究所取得的成果就是实例。俄歇电子谱常用来研究随着表面组分的变比而引起表面物理的、化学的性质的变化。比如用以研究表面的吸附、脱附现象、表面的污染和表面化学性质及以光学性质的关系。

3）在材料科学领域，俄歇电子谱更是一种不可缺少的工具。材料组分的确定，纯度的检测，材料的生长特别是薄膜材料的生长，比如分子束外延等都离不开俄歇电子谱。近年来发展起来的扫描俄歇电子谱，不仅能进行点的分析，而且能在一定的表面积范围内进行形貌分析，并与显示系统连接在一起，可以从屏幕上看到各种元素的分布状态。

4）在化学领域，俄歇电子谱可用来研究多相催化效应，研究催化物质表面的电子结构和表面态。因为这些与催化剂表面的活性联系。此外还研究催比剂在化学反应中表面的变化等。

5）在电子学方面应用更为广泛。俄歇电子谱在半导体材料和器件制造上都可发挥巨大的作用。例如，检测材料的纯度和器件表面的污染，并把这种检测与器件的性能连系起来，这是非常有用的。又如离子注入在半导体技术和材料改性技术方面非常重要，但对离子束注入的深度和浓度分布的了解，需借助于俄歇电子谱，如果用离子束做激发源，不仅能激发俄歇电子，而且能对样品表面刻蚀。这样就可实现其剖面分析。若把激发源和刻蚀源分开，也就是激发源为电子束，离子束只用于刻蚀，剖面分析也能实现。

俄歇电子谱对阴极电子学上的应用所起到的推动作用也是不容忽视的。对冷、热阴极材料的纯度、污染情况的了解，都需要通过俄歇谱，特别是这些阴极材料制备成发射体，或对这些发射体工作机理的研究都更需要俄歇电子谱的辅助。最后应该强调的是，俄歇电子谱之所以有这么大的应用性，是源于它的科学性和准确性的。为了保证俄歇谱的这两个特色，在实践中要特别注意真空环境对分析效果的影响。在分析过程中，应避免真空环境对样品的污染。因而分析应该在超高真空条件下（$10^{-9}\sim10^{-10}$ torr）进行，同时必须保证系统的清洁，对容易污染系统和样品的几种元素和化合物（如，碳氢化合物、氧、氮、钾和钠等），在系统安装时要注意，不让其进入系统中，如果分析的对象是清洁的解理面，那么分析之前要进行认真的表面处理，其具体方法可参阅其他相关书籍。

俄歇电子谱谱线对表面非常敏感，对表面实行物理的和化学的处理，都强烈地影响着俄歇谱的谱线。此外，入射电子还有可能引起对绝缘体或低导电材料的荷电效应，造成 AES 测量的严重困难。表面电荷还会在样品体内形成电场，导致离子迁移，对碱金属或卤素元素的定量分析产生很大的影响。对此，解决的办法有二：一是增加表面电导率，可增涂很薄的金膜或罩以极细的金属网等；另一个办法是在分析室中引入惰性气体或直接引入离子来中和荷电效应。

总的说来，AES 用做材料的表面分析工具时，虽然也有这样那样的不足，但仍然是一种十分有效的实验分析方法。

编写：梁　齐（上海交通大学）

第5章　扫描隧道显微镜与原子力显微镜

1982年，IBM公司苏黎世实验室的Gerd Binning和Heinrich Rohrer及同事们共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器——扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope，STM），STM的出现使得人类第一次能够实时地观察单个原子在物质表面的排列状态和表面电子行为有关的物理、化学性质，标志着人类进入了直接观察原子、操纵原子的新时代，标志着在原子和分子水平根据人们的意愿设计、修饰、加工、创造新的物质结构与特性成为可能。两人因此于1986年荣获诺贝尔物理学奖。随着电子器件的微型化，研究材料表面和界面的性质显得尤为重要，与其他显微镜相比，STM不仅拥有原子级的分辨率，能够观察导体和半导体材料表面的形貌，而且能够研究材料局域的物理和化学特性，并且进一步实现纳米量级与原子水平的改性以及加工，在表面科学，材料科学，生命科学，微电子技术等领域的研究中有着重大的意义和广阔前景，被国际科学界公认为80年代世界十大科技成就之一。

在STM发明后，在实际的研究应用中人们不断地对STM进行改进，其中重要的改进主要有：单管扫描控制系统的应用，它使得STM系统结构更紧凑、精度更高；溶液条件下工作的STM系统的设计，使其研究对象可以扩展到电化学以及生命过程，扩展了STM的工作范围；STM与超高真空的结合可以原位（in situ）研究表面的物理化学过程，把研究工作推到一个新的高度。进入90年代后，STM技术的发展总是与特定的实验目的紧密结合。例如，在利用STM观测样品表面的化学反应方面，人们已由最初的STM超高真空结合的系统发展到STM、超高真空、反应室和别的测试仪器相结合的系统，这样可使化学反应和测量分别在反应室中和超高真空条件下进行。STM扩展技术的发展也同样引人注目，如原子力显微镜（Atomic Force Microscope，AFM），在原子力显微镜的微悬臂上加一个压敏电阻可探测针尖与样品的间距，避免了传统的利用光学或隧道电流的探测方法，实现了设备结构的小型化，从而更易与超高真空结合。其他以STM技术为基础发展起来的扫描近场光学显微镜（Scanning Near-field Optic Microscope，SNOM）、磁力显微镜（Magnetic Force Microscope）等，也进一步扩展了它的应用范围和功能，这些显微镜统称为扫描探针显微镜（Scanning Probe Microscope，SPM）。

1　扫描隧道显微镜工作原理

在量子力学中，隧道效应是粒子波动性的直接结果。当一个粒子进入到一个势垒中，而势垒的势能比粒子的动能大时，从经典力学角度来说，粒子无法穿越此势垒。而根据量子力学原理，粒子越过壁垒区而出现在势垒的另一边的概率不为零，这种现象称为隧道效应。如图11.5-1所示。其中V_0为势垒的高度，E为电子动能，a为势垒区的宽度。由量子力学可计算出穿过势垒的概率P，可用下式表示：

$$P \propto e^{-2ka} \tag{11.5-1}$$

式中，$k=\sqrt{2m(V_0-E)/h^2}$，其中m是代表粒子的质量。图11.5-1及式（11.5-1）即表述了隧道效应的物理意义。由式（11.5-1）中可见，P与势垒宽度a，能量差（V_0-E）以及粒子的质量m有着很敏感的依赖关系，随着势垒宽度a的增加，P将指数衰减，因此在一般的宏观实验中，很难观察到粒子隧穿势垒时的现象。

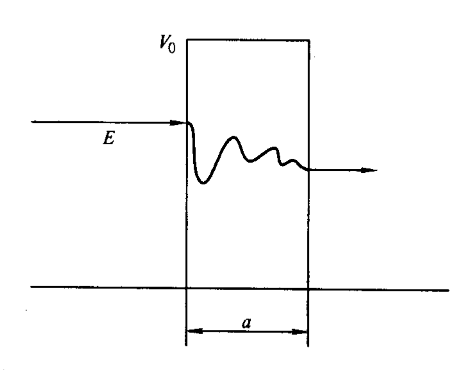


图11.5-1　量子力学中的隧道效应

扫描隧道显微镜（STM）的基本原理是利用量子理论中的隧道效应，将原子线度的探针尖部和被研究的样品表面作为两个电极，当样品与针尖的距离非常接近时（通常小于1 nm），电子会穿过两个电极之间的势垒流向另一电极，这种现象就是隧道效应。这种效应在外加电场的作用下，会产生定向运动的隧道电流。隧道电流I是电子波函数重叠的量度，与针尖和样品之间的距离S和平均功函数有关：

$$I \propto V_b \exp(-A\Phi^{1/2}S) \tag{11.5-2}$$

式中，V_b是加在针尖和样品之间的偏置电压，平均功函数$\Phi \approx (\Phi_1+\Phi_2)/2$，$\Phi_1$和$\Phi_2$分别是针尖和样品的功函数，$A$为常数，在真空条件下约等于1。由式（11.5-2）可知，隧道电流强度I对应针尖与样品的之间距离S是指数关系的，如果S减小了0.1 nm，隧道电流I将增加一个数量级，可见隧道电流I对针尖-样品间距S是非常敏感的。因此，根据隧道电流的变化，我们可以得到样品表面微小的高低起伏变化的信息，如果同时对x，y方向进行扫描，就可以直接得到三维的样品表面形貌图。常用的扫描模式主要有以下两种：

1）恒流模式　如图11.5-2a，x，y方向起着扫描的作用，而z方向具有一套反馈系统，初始的隧道电流设为一恒定值，并用压电陶瓷材料控制针尖在样品表面的扫描，当样品表面凸起时，隧道电流有增加的趋势，针尖就会向后退，以保持隧道电流的值不变；反之，当样品表面凹进时，反馈系统将使得针尖向前移动，以保持隧道电流的值不变。将针尖在样品表面扫描时运动的轨迹直接在荧光屏或记录纸上显示出来，就得到了样品表面态密度的分布或原子排列的信息。这种扫描方式可用于观察表面形貌起伏较大的样品，且可通过加在z方向驱动器上的电压值推算表面形貌起伏高度的数值，这是一种常用的扫描模式。

2）恒高模式　如图11.5-2b，对于起伏不大的样品表面，可以控制针尖高度守恒扫描，x，y方向仍起着扫描的作用，而z方向则保持水平高度不变，由于隧道电流随距离有着明显的变化，通过记录隧道电流的变化也可以得到样品表面态密度的分布或原子排列的信息的分布。这种扫描方式的特点是扫描速度快，能够减少噪音和热漂移对信号的影响，但一般不能用于观察表面起伏大于1 nm的样品。

从式（11.5-2）可知，在V_b和I保持不变的扫描过程中，如果功函数随样品表面的位置而异，也同样会引起探针与样品表面间距S的变化。因而也引起控制针尖高度的电压V_z的变化。如样品表面原子种类不同，或样品表面吸附有

图 11.5-2　STM 的常用工作模式 (a) 恒流模式 (b) 恒高模式

原子、分子时，由于不同种类的原子或分子团等具有不同的电子态密度和功函数，此时 STM 给出的等电子态密度不再对应于样品表面原子的起伏，而是表面原子起伏与不同原子和各自态密度组合后的综合效果。STM 不能区分这两个因素，但是用扫描隧道谱（Scanning Tunneling Spectroscopy, STS）却能区分。利用表面功函数，偏置电压与隧道电流之间的关系，可以得到表面电子态密度和化学特性的有关信息。

2　扫描隧道显微镜的优势与局限性

扫描隧道显微镜本身具有的诸多优点，使得它在研究未知表面结构、生物样品及微电子技术等领域中成为很有效的实验工具。例如生物学家们研究单个的蛋白质分子或 DNA 分子；材料学家们考察晶体中原子尺度的缺陷；微电子器件工程师们设计厚度仅为几十个原子的电路图；实现对表面的纳米加工，如直接操纵原子或分子，完成对表面的剥蚀、修饰以及直接书写等，都可以利用 STM 仪器。在 STM 问世之前，这些微观世界还只能用一些较为繁琐的、有些甚至是破坏性的方法来进行观测。而 STM 则是对样品表面进行无损探测，避免了使样品发生变化，也无需使样品受破坏性的高能辐射作用。另外，任何借助透镜来对光或其他辐射进行聚焦的显微镜都不可避免的受到一条根本限制：光的衍射现象。由于光的衍射效应，尺寸小于光的半波长的细节在显微镜下将变得难以分辨。而 STM 能轻而易举克服这种限制，因而可以得到原子级的高分辨率。综上所述，可以总结 STM 的优点如下。

1）具有原子级高分辨率。STM 在平行和垂直于样品表面方向的分辨率分别可达 0.1 nm 和 0.01 nm，即可分辨出单个原子。

2）可实时地得到在实空间中表面的三维图像，用于具有周期性或不具备周期性的表面结构研究，这种可实时观测的性能还可用于表面扩散等动态过程的研究。

3）可观察单个原子层的局部表面结构，而不是体相或整个表面的平均性质。因而可直接观察到表面缺陷、表面重构、表面吸附体的形态和位置以及由吸附体引起的表面重构等。

4）可在真空、大气、常温等不同环境下工作，甚至可将样品浸在水和其他溶液中，不需要特别的制样技术，并且探测过程对样品无损伤。这些特点特别适用于研究生物样品和在不同实验条件下对样品表面的评价，例如对于多相催化机理、超导机制、电化学反应过程中电极表面变化的监测等。

5）配合扫描隧道谱（STS），可得到有关表面电子结构的信息，如表面不同原子层的态密度、表面电子阱、电荷密度波、表面势垒的变化和能带结构等。

6）用 STM 针尖可以操纵单个的原子或分子，可对表面进行纳米尺度上的微加工。

STM 尽管有着其他探测仪器所不能比拟的诸多优点，但由于仪器本身的工作方式所造成的局限性也是显而易见的。这主要表现在以下几个方面。

1）在 STM 的恒电流工作模式下，有时它对样品表面微粒之间的某些沟槽不能够准确探测，与此相关的分辨率较差。在恒高工作方式下，从原理上这种局限性会有所改善，但只有采用非常尖锐的探针，其针尖半径应远小于粒子之间的距离，才能避免这种缺陷。在观测超细金属微粒扩散时，这一点显得尤为重要。

2）STM 所观察的样品必须有一定程度的导电性，对于半导体，观测的效果就差于导体；对于绝缘体则根本无法直接观察。如果在样品表面覆盖导电层，则由于导电层的粒度和均匀性等问题又限制了图像对真实表面的分辨率。Binning 等在 1986 年研制成功的 AFM 可以弥补 STM 这方面的不足。

3）由于 STM 扫描时候是非接触性工作，得出的图像线度会略大于实际线度。

4）STM 在垂直方向（Z 方向）工作范围有限制，一般为数百纳米。

尽管 STM 问世的时间才二十几年，但经过各国科学家的努力，STM 技术已经得到了迅速的发展，在许多方面显示其独特的优点，今天 STM 已经成为研究表面物理及微观物质结构重要工具。相信随着 STM 理论与技术的日臻完善，STM 及其相关技术将在人类认识微观世界的进程中发挥越来越大的作用。

3　扫描隧道显微镜系统

虽然 STM 的工作原理相对来说不是很复杂，但对于一套能稳定运行的 STM 系统来说，由于 STM 系统是在纳米尺度上工作，所以要求它的各个子系统控制精度高，系统的刚性好，并具有良好的隔振系统。如图 11.5-3 为计算机控制的扫描隧道显微镜系统框图。

3.1　三维扫描控制子系统

三维扫描控制子系统用来控制针尖在样品表面作三维移动，在设计上主要考虑的因素有：①横向、纵向的精度。②$x \sim y$ 面内扫描的最大范围和 z 方向的伸缩范围。这由压电陶瓷的性质决定。③较高的共振频率，以保证针尖－样品间距的稳定。影响 STM 系统的外界振动主要是低频成分，所以这个子系统应有较高的共振频率。STM 的三维控制系统是这样的：把压电陶瓷管的外电极沿与轴线平行的方向等分为四份，内电极仍为连续的，在相对的外电极上（x 和 $-x$，y 和 $-y$）加偏压，压电陶瓷管将向一边偏转，由此实现 $x-y$ 平面内的移动。如同时在内电极 z 加偏压，压电陶瓷管将伸长或缩短，从而实现 z 向的移动。这种单管扫描控制系统是



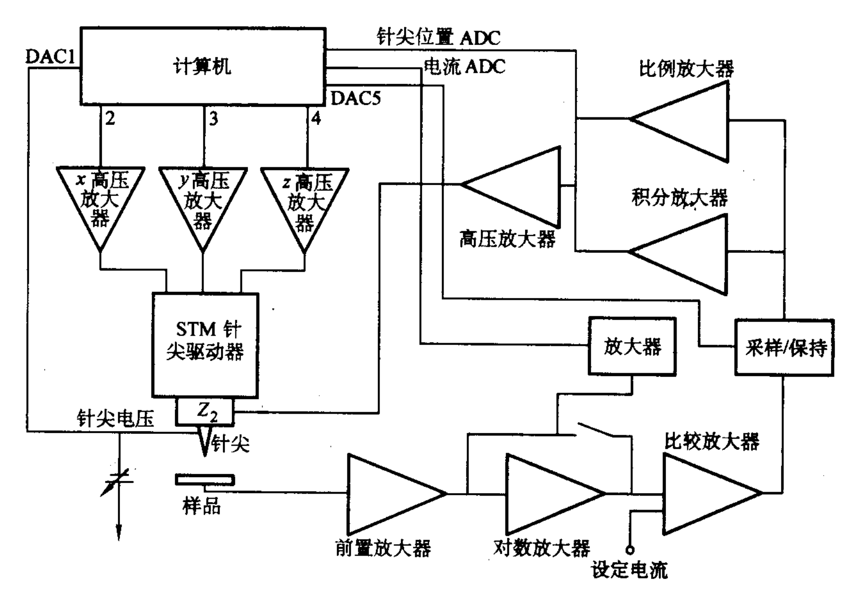


图 11.5-3　扫描隧道显微镜控制系统框图

STM 技术的重要进步。它的主要优点是结构简单、紧凑、共振频率高，而且，管的轴对称性使 $x-y$ 向的热漂移减小了很多，纵向的漂移也很容易被补偿掉。

3.2　针尖-样品间距调节子系统

这个子系统是 STM 技术的核心，它通过调节针尖—样品间距而使 STM 进入工作状态。其调节精度应小于 STM 扫描管的纵向调节范围，可以通过调节针尖或样品的位置来实现。这里以调节针尖为例，一般来说，这个间距为 1 mm 左右，因此，调节的精度要求高，而且这种调节应该是平缓的，以免针尖扎进样品而同时破坏了针尖和样品。平缓调节可通过一套反馈系统来实现。每调节一次，反馈系统测量一次隧道电流，若测不到隧道电流，则继续调节，否则认为调节成功，在检测到隧道电流后，也可以进行更细微的调节，以便得到稳定而合适的隧道电流。

3.3　针尖

针尖是 STM 中最精细的部件，它的形状、化学成分、稳定性等都会对扫描结果有很大影响。理论上认为，针尖处（底部）只有一个原子的针尖最理想。针尖几何尺寸的影响表现为：假设表面有一凹陷，针尖向下调节到一定程度后，侧面处可能先发生隧道电流，导致针尖不能继续调节，而当针尖较细时，则不存在这种现象。显然，更细的针尖扫得的结果更能反映材料的实际结构。

此外，针尖表面如果被氧化，实际导电性能下降时，隧道电流将会变得不稳定，可能使针尖扎入样品，而且，通过它测得的扫描隧道谱（STS）不再能反映该局域态电子信息。针尖的状态是扫描成败的关键因素之一。实际扫描时，可根据情况通过各种手段把针尖的状态调整到最好。

3.4　振动隔离子系统

STM 工作时，外界低频振动的影响不可忽视，这些振动主要有：建筑物的振动、操作人员走路等，它们的一般频率在 1～100 Hz。为减小这种影响，除了使其余子系统具有高的共振频率、良好的刚性外，还要有良好的隔振子系统。隔绝振动的方法主要靠提高仪器的固有振动频率和使用振动阻尼系统。较为典型的隔振子系统有：整个 STM 系统用弹簧吊装或以金属为基座，并在各个部件间用塑料垫相隔。实际上上，设计隔振子系统时需要进行一些具体的计算。实验中的 STM 系统采用的是弹簧吊装，在每次进行 STM 扫描前都需要使用弹簧将整个扫描台都置于悬吊状态。这样就能得到较好的隔振效果。

3.5　反馈及计算机控制、处理子系统

根据 STM 的不同工作模式，反馈电路调节实际的电流，使之接近设定值。并记录各点的电流值 $I(x, y)$ 或高度值 $H(x, y)$，经过计算机适当处理后，可得到二维平面图和三维立体图。近年来，STM 已不再采用模拟电路的反馈控制子系统，而是采用数字反馈控制。恒流模式的数字反馈基本过程如下：在相应的点（x，y）采样电流值，并与设定值比较，得其差值，计算机按反馈公式计算得到新的高度值并输出到扫描管，实现一次反馈控制。如此不断重复，直到电流值与设定值接近，实现数字反馈控制。数字反馈系统相对模拟反馈系统来说，有很多优点并能实现很多特殊的智能化控制。

4　扫描探针显微镜

4.1　概述

1982 年，Binning 和 Rohrer 等在 IBM 公司苏黎世实验室发明了扫描隧道显微镜（STM），STM 可以在原子级水平上测量材料的表面形貌，因此 Binning 和 Rohrer 在 1986 年获得诺贝尔物理奖。1986 年，Binning，C.F.Quate 和 C.Gerber 发明了原子力显微镜（AFM），将观察对象由导体、半导体扩展到绝缘体。以 STM 和 AFM 为基础，基于探针在被测试样表面上进行纵、横向扫描引起相关检测量变化的原理，衍生出了多种类型的扫描探针显微镜（SPM），根据应用的不同可分为：扫描隧道显微镜（STM）、原子力显微镜（AFM）、横向力显微镜（LFM）、磁力显微镜（MFM）、静电力显微镜（EFM）、化学力显微镜（CFM）等。

扫描探针显微镜（SPM）标志着对物质表面从微米量级到原子量级上成象和分析的一个新技术领域的诞生，并在工业和科技方面有显著的应用。SPM 不采用物镜来成像，相反利用尖锐的传感器探针在表面上方扫描来检测样品表面的一些性质。不同类型的 SPM 主要是针尖特性及其相应针尖-样品间相互作用的不同，通过控制并检测针尖-样品间的相互作用力（例如原子间斥力、摩擦力、弹力、范德瓦耳斯力、磁力和静电力等），来分析研究表面性质的。

目前，SPM已不仅仅限于观察原子排列了，而已深深渗入微电子技术、生物技术、基因工程、生命科学、材料科学、表面技术、信息技术和纳米技术等各种尖端科学领域。尤其是用SPM来操纵单原子、单分子技术，将使人类从目前的微米尺度上对材料的加工迅速跨入到纳米尺度、原子尺度上的加工，完成单分子、单原子、单电子器件的制作，从而导致相关学科高速发展。在信息科学上，SPM使信息存储量大幅度提高；在生命科学中，SPM完成物种再造；在材料科学中，SPM创造新原子结构材料，并可实现纳米机械加工设备。可以说SPM在微电子学、微机械学、计量学、化学和生物医学等领域中有广泛的应用前景。

4.2 原子力显微镜（AFM）的工作原理

AFM是使用一个一端固定而另一端装有针尖的弹性微悬臂来检测样品表面形貌或其他表面性质的。当样品在针尖下面扫描时，同距离有关的针尖-样品间相互作用力（既可能是吸引的，也可能是排斥的），就会引起微悬臂的形变。也就是说，微悬臂的形变可作为样品-针尖相互作用力的直接度量。如图11.5-4所示，一束激光经微悬臂背面反射到光电检测器，检测器不同象限间接收到的激光强度差值同微悬臂的形变量可形成一定比例关系。如果微悬臂的形变小于0.01 nm，激光束反射到光电检测器后，变成了3～10 nm的位移，足够产生可测量的电压差。反馈系统根据检测器电压的变化不断调整针尖或样品 Z 轴方向的位置，以保持针尖-样品间作用力恒定不变，对应针尖扫描样品的位置就可以得到样品表面形貌或其他的表面性质结构。

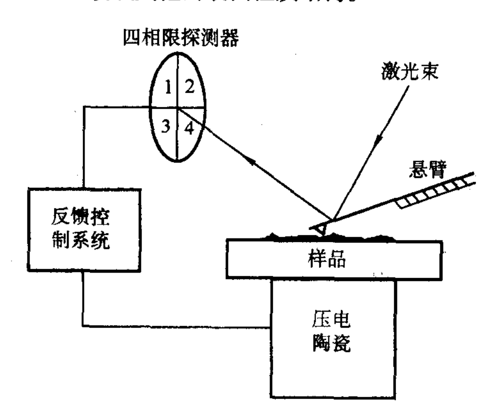


图 11.5-4 SPM（AFM）的工作原理图

4.3 AFM的工作模式

AFM有三种不同的工作模式：接触模式、非接触模式以及介于这两种之间的轻敲模式。在接触模式中，针尖始终与样品保持接触，两者相互接触的原子中电子间存在库仑排斥力，大小通常为 10^{-8}～10^{-11} N。虽然它可以形成稳定的，高分辨率的图像，但针尖在样品表面上的移动以及针尖与样品间的黏附力，同样使样品产生相当大的形变并对针尖产生较大的损害，从而在图像数据中产生假象。非接触模式是控制探针在样品表面上方5～20 nm距离处扫描，所检测的是范德瓦尔斯吸引力和静电力等对成像样品没有破坏的长程作用力，但是由于针尖和样品间距比较大，分辨率也较接触模式的低。实际上由于针尖容易被表面的黏附力所捕获，因而非接触模式的操作是很难的。在轻敲模式中，针尖同样品接触，分辨率几乎和接触模式的一样好，同时因接触时间很短暂而使剪切力引起对样品的破坏几乎完全消失。轻敲模式的针尖在接触样品表面时，有足够的振幅（大于20 nm）来克服针尖与样品之间的黏附力。目前轻敲模式不仅用于真空、大气，在液体环境中应用也不断增多。

总的来说，非接触模式工作距离较大，并且针尖和样品的作用力始终是吸引力。接触模式则相反工作在斥力区，而轻敲模式由于探针保持以一定振幅振动，并且和样品间歇接触，所以和样品的距离在一定范围内变化，样品和针尖的作用力是引力和斥力交互作用。如图11.5-5所示。

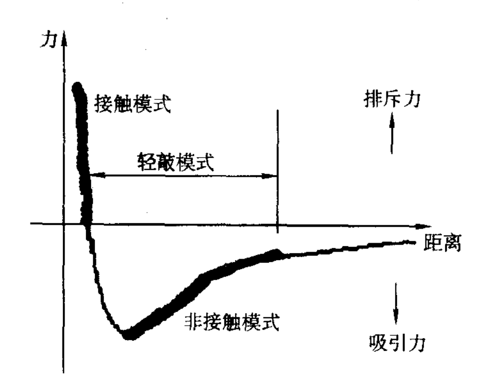


图 11.5-5 力-距离曲线

4.4 摩擦力显微镜（LFM）

LFM是在AFM表面形貌成像基础上发展的新技术之一。材料表面中的不同组分很难在形貌图像中区分开来，而且污染物也有可能覆盖样品的真实表面。LFM恰好可以研究那些形貌上相对较难区分、而又具有相对不同摩擦特性的多组分材料表面。一般接触模式AFM中，由表面形貌引起的微悬臂形变量大小是通过计算聚焦在微悬臂上的激光束反射到光检测器四个象限中的强度差值（1+2）－（3+4）得到的。反馈回路通过调整微悬臂高度来保持样品上力的恒定，也就是微悬臂形变量恒定，得到的结果是样品表面上的三维图像。而在横向摩擦力技术中，探针在垂直于其长度方向扫描，检测器是根据激光束在四个象限中（1+3）－（2+4）这个强度差值来检测微悬臂扭转弯曲程度的。而微悬臂的扭转弯曲程度是随着表面摩擦特性的变化而增减的（增加摩擦力导致更大的扭转）。激光检测器的四个象限可以实时分别测量并记录形貌和横向力数据。LFM是检测不同表面组成变化的SPM技术。它可以识别聚合混合物、复合物和其他混合物的不同组分间转变，鉴别表面有机和其他污染物以及研究表面修饰层和其他表面层覆盖程度。它在半导体、高聚物沉积膜、数据贮存器，以及对表面污染、化学组成和摩擦特性的应用观察研究中是非常重要的一种技术。

4.5 磁力显微镜（MFM）和静电力显微镜（EFM）

作为由AFM发展起来的MFM，对于研究磁性物质来源，是一种很新的实验技术。它具有高分辨率、不破坏样品及样品无需特别制备等特点。AFM针尖在与样品表面接触时，相互作用力主要是短程的原子间斥力，而将针尖离开样品表面一段距离时，磁力和静电力等长程作用力就可能被检测出来。MFM的工作原理同非接触模式的AFM相似，只是MFM采用的是磁性针尖；而且操作时，针尖与样品间距一般为10～200 nm。磁针尖与样品所产生的漏磁场（或者说样品中的磁畴结构）相互作用而感受到磁力，改变了微悬臂的弯曲程度并使得微悬臂的共振频率发生变化，从而改变其振幅和相位。微悬臂振荡的振幅或相位角同对应的微悬臂压电驱动器信号，同时被扩充电子学组件记录，它们之间的差值变化用来表征样品的磁结构。实验过程中一般将针尖在其长度方向磁化，因为在这种条件下，样品与远离针尖尖端部分的相互作用力是小的，微悬臂只对样品与针尖尖端部位的磁荷之

间的相互作用作出单极响应，能获得分辨率较高的图像。磁力显微镜（MFM）的原理为振动的磁性针尖在样品表面扫描时，采用隔行扫描技术。探针首先同样品表面接触进行第一次扫描。这时，力检测器检测的是针尖和样品间的短程原子间斥力。在这条表面 AFM 形貌扫描线被记录后，磁针尖在第一次扫描时的位置进行第二次扫描，此时针尖离开样品表面一定的距离，一般为 100 nm 左右，并在第二次扫描过程中保持不变，力检测器检测的是作用在针尖上的长程磁力。因此，对应扫描样品的位置，就可同时获得样品表面的形貌图及其磁力图像。由于 MFM 可同时获得样品表面的 AFM 形貌图和磁力梯度图像，因而可直接观察样品表面结构与磁畴结构的对应关系。同其他表征样品磁畴结构的方法相比，MFM 具有更高的分辨率，能够观察到样品表面的微磁结构。

EFM 同 MFM 类似，使用带有电荷的探针，也是采用隔行扫描技术扫描。由于样品上方电场梯度的存在，探针与表面电场间的静电力会引起受迫振动的探针的共振频率发生变化，反馈装置根据探针尖端振动情况的变化而改变加在 Z 轴压电控制装置上的电压，从而使微悬臂共振频率保持恒定，用 Z 轴驱动电压的变化来表征样品表面电场分布的信息。EFM 已应用到半导体器件的分析和设计研究领域中。

5　SPM 的应用与发展

由于 SPM 可以直接给出实空间的图像，这比原来一直使用的电子衍射方便了很多。例如对 Si（111）7×7 的表面再构，直到 STM 的出现才真正解决了这个问题。原子分辨的 STM 图像见图 11.5-6。对于非导电样品（包括高分子、生物材料等），AFM 的用途就更广了。另一方面，SPM 由于纵向、横向分辨率不一样，再加之压电陶瓷可能引起的图像畸变，同时，对检测结果有待于进一步探讨，如针尖效应，体与面的差别，所以有待于进一步的开发和研究。目前，随着纳米科技的发展，SPM 已经根据科研的需要开拓了很多新的探索领域：如除了形貌成像外，SPM 还能探测电磁、摩擦和毛细力等不同相互作用力；还可以成为追踪化学和物理反应过程的现场探针；此外它可以与其他分析仪器联合，成为多功能实验平台。

同其它分析技术相比较，SPM 有着许多优势。它不仅可以进行高分辨的三维表面成像和测量，还适用于各种环境，例如液态、空气和真空中进行观察，从而研究材料的各种不同性质。同时 SPM 能够成为追踪化学和物理反应过程的现场探针；此外还可以与其他分析仪器联合，成为多功能实验平台。随着 SPM 技术的不断发展和完善，SPM 在科学技术研究领域将发挥越来越大的作用。

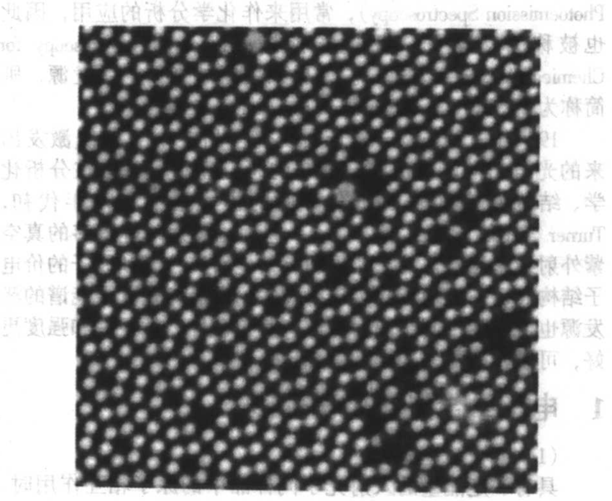
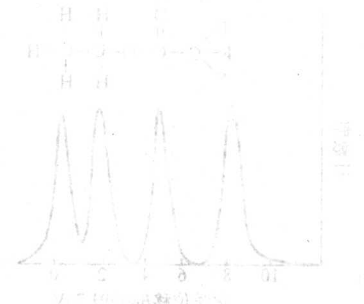
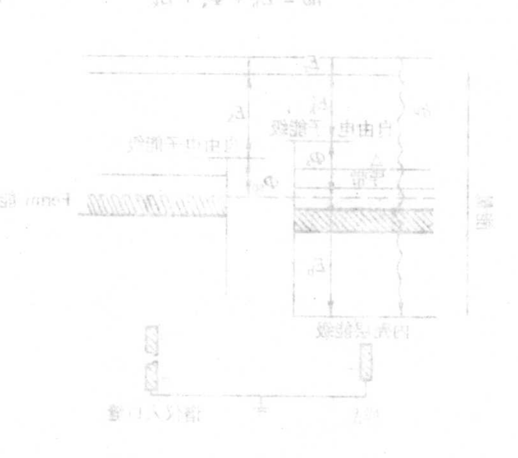


图 11.5-6　STM 扫描的 Si（111）7×7 原子图像，尺寸 20 nm×20 nm





编写：梁　齐（上海交通大学）

第 6 章　光电子能谱

光电子能谱是测量电子能量分布的分析方法，它的基本原理是：用单色光源（如 X 射线、紫外光等）去照射样品，使其原子的价电子或芯电子从初态跃迁至高激发态而离开原子，测量这些发射电子的能量分布，能得到有关物质结构定量和定性的信息。

根据激发样品的光源的不同，一般的光电子能谱可分为 X 射线光电子能谱（用 X 射线作激发源），简称 XPS（X-ray Photoemission Spectroscopy），常用来作化学分析的应用，因此也被称为化学分析用电子能谱（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，ESCA）。如果采用紫外光作为激发源，则简称为 UPS（Ultra-Violet Photoemission Spectroscopy）。

1954 年，Siegabahn 等开始研究样品中用 X 射线激发出来的光电子的能量分布，后来的研究显示了 XPS 在分析化学、结构鉴定和表面研究方面的极大潜力。60 年代初，Turner 等用能量比 X 射线低、单色性比 X 射线好得多的真空紫外射线来激发样品，能更加有效地研究分子和原子的价电子结构。后来，随着同步辐射技术的发展，光电子能谱的激发源也可以使用同步辐射光源，其单色性、偏振性和强度更好，可以带来更多的样品信息。

1　电子结合能和化学位移

（1）电子结合能

具有一定能量的入射光子同样品中的原子相互作用时，单个光子把它的全部能量交给原子中某壳层上的一个受束缚的电子，如果能量足以克服原子其余部分对此电子的作用，电子以一定的动能发射出去，这种电子叫光电子，此效应称为光电效应。

一个自由原子和离子的电子结合能，等于将此电子所在能级转移到无穷远处所需要的能量，对于固体样品，电子结合能可定义为把电子从所在的能级转移到费米能级所需要的能量。所谓费米能级，相当于绝对零度时固体能带中充满电子的最高能级。固体样品中电子由费米能级跃迁到自由电子（真空能级）所需的能量称为逸出功，也叫做功函数。图 11.6-1 表示固体光电过程的能量关系。从图中可以设想入射光子的能量 $h\nu$ 被分成了三部分：①电子结合能；②克服功函数所需能量；③自由电子所具有的动能。

$$h\nu = E_b + \Phi_s + E_k \qquad (11.6\text{-}1)$$

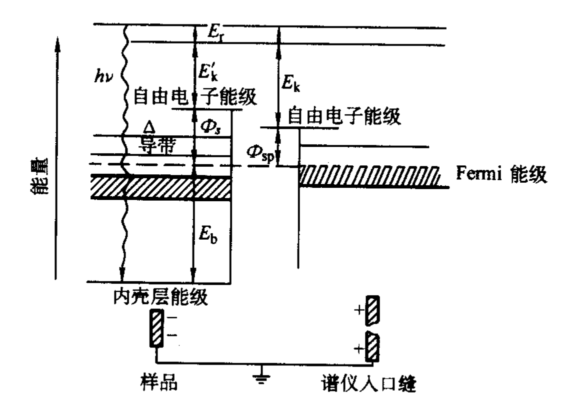


图 11.6-1　光电过程中的能量关系

在 XPS 中，固体样品与样品室接触良好，但样品和谱仪材料的功函数的大小不同，从样品到谱仪入口狭缝之间产生了接触电势差。当具有动能 E_k 的电子穿过样品至谱仪入口之间的空间时受到上述电势差所形成的电场的作用，因而被加速或减速。光电子进入谱仪后将具有动能 E_k，如谱仪的功函数为 Φ_{sp}，因为

$$E_k = E'_k + (\Phi_s - \Phi_{sp}) \qquad (11.6\text{-}2)$$

所以

$$E_b = h\nu + E'_k - \Phi_{sp} \qquad (11.6\text{-}3)$$

固体样品的功函数随样品而异，而谱仪的功函数是一个定值，一般在 4 eV 左右。由以上几式可知，只要测光电子能量 E_k（动能），可以得出各种样品的电子结合能 E_b。各种原子和分子的不同轨道电子的结合能是一定的，因此可以方便地利用 X 射线光电子能谱鉴别各种原子和分子。

（2）化学位移

原子的一个内壳层电子的结合能受到核内电荷和核外电荷分布的影响，任何引起这些电荷分布发生变化的因素，都有可能使原子内壳层电子的结合能产生变化。在光电子能谱上可以看到光电子谱峰的位移，这种现象称为电子结合能位移。由于原子处于不同化学环境而引起的结合能位移称为化学位移。

三氟乙酸乙酯中碳原子的 1 s 电子的光电子能谱如图 11.6-2 所示，它说明了在分子中电子结合能化学位移的情况。从三氟乙酸乙酯的结构式可以知道，此分子中四个碳原子所处的化学环境不同，谱图中出现四个位移量不同的峰，四个峰的面积之比刚好为 1:1:1:1。图中从左到右谱峰与结构式中碳原子有一一对应的关系。第一个碳原子同三个氟原子相连，由于氟有着极大的电负性，因此这个碳原子周围的负电荷密度较低，对碳原子 1 s 电子的屏蔽作用也较小，碳的 1 s 电子同原子核结合得更紧，所以 1 s 的结合能较大，其谱峰在图的最左边。对其余的碳原子也可以同样分析。最大的谱峰之间的位移达 8.2 eV。

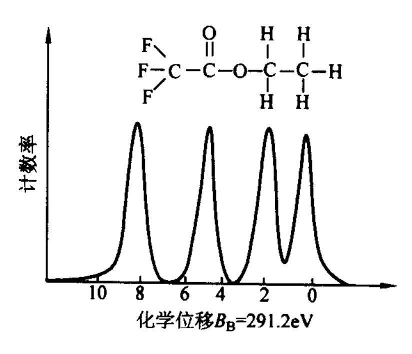


图 11.6-2　三氟乙酸乙酯中的 C 1 s 光电子能谱

实验结果表明，原子内壳层电子结合能随着化学环境的不同而发生变化，反映为光电子能谱图的化学位移。化学位移与氧化态有关联。可以设想，从原子中移去一个电子所需的能量将随着原子正电荷的增加而增加，或随着负电荷的减少而增加。当然，由于氧化数本身只是一种粗略的概念，它同化学位移的关联只能是定性的，元素的氧化数越高，化学位移越大，因此可根据氧化数判断离子化合物中化学位移的大小和趋向。

已经根据离子化合物和共价化合物的不同，建立了不同的计算电子结合能和化学位移的模型，主要考虑外层电子对



内壳层电子屏蔽作用的变化。由化学位移可以研究结构及成键状态。

许多物理效应如自由分子压力效应，凝聚态的固态效应，固体的热效应等也能引起电子结合能的变化，使光电子谱峰发生位移，这种物理位移固然也对研究样品的各种物理现象提供信息，但对化学分析来说，却是一种干扰，应尽量避免和消除。

在金属原子的光电子能谱中，最容易出现的是由于氧化而发生的1 s电子结合能位移。例如把金属铍在10^{-5} torr的气压下蒸发到铝的基片上，然后用X射线照射样品。测得的光电子能谱图显示，由于氧化而导致铍的1 s电子结合能向高能量方向位移了2.9 eV。

2 光电子能谱仪

光电子能谱仪的主要部件有激发源、电子能量分析器、检测器、记录控制系统、真空系统和外磁场屏蔽系统等，如图11.6-3所示，从激发源来的单能量光子束照射样品，处于样品中的束缚电子被电离而射出。光电子在能量分析器中按其能量或动量被“色散”、聚焦而由检测器所接收，信号经放大、甄别、整形、输入记录控制系统。整个谱仪要有较好的真空度，并避免外磁场的干扰。

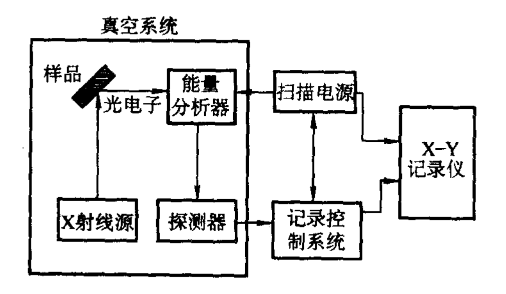


图11.6-3 光电子能谱仪简图

1）激发源 用于电子能谱的X射线源，其主要指标是强度和线宽。一般采用K_α线，因为它是X射线发射谱中强度最大的。K_α射线相应于L能级上的一个电子跃迁到K壳层的空穴上。光电效应几率随X射线能量的减低而增加，所以在光电子能谱工作中，应尽可能采用软X射线。在X射线光电子能谱中最重要的两个X射线源是Mg和Al的特征K_α射线，它们的能量分别是1 254和1 486 eV)，其线宽分别为0.7 eV和0.9 eV。Mg的K_α射线的自然宽度稍窄一点，但由于Mg的蒸气压较高，用它作阳极时承受的功率密度比Al阳极低。

如欲观测重元素的内层电子能谱，则应采用重元素靶的X射线管。电子能谱中的X射线管也常称为X射线枪。

为了让尽可能多的X射线照射样品，X射线源的靶应尽量靠近样品，另一方面，X射线源和样品室之间必须隔以薄窗，以防止X射线靶所产生的大量次级电子进入样品室而形成高的背景。对Al和Mg的X射线而言，窗的材料可以选用高纯度的铝箔或铍箔。X射线也可以利用晶体色散单色化，X射线经单色化后，除了改善光电子能谱的分辨率外，还除去了其他波长的X射线产生的伴峰，同时也除去了X射线束中的韧致辐射成分而改善信噪比。

除了特征X射线外，加速器的同步辐射提供了能量从10 eV~10 keV连续可调的激发源，这种辐射在强度和线宽方面都比特征X射线优越。更重要的是，能够从连续能量范围内任意选择所需要的辐射能量值。

2）电子能量分析器 能量分析器是光电子能谱仪的核心部件。其作用在于把不同能量的光电子分别聚焦并分开，一般利用电磁场对电子的偏转性质来实现。电子能量分析器分磁场型和静电型。前者有很高的分辨能力，但因结构复杂，磁屏蔽要求严格，目前已很少采用。商品型电子能谱仪都采用静电型能量分析器，它的优点是整个仪器安装比较紧凑，体积较小，真空度要求较低，外磁场屏蔽简单，易于安装调试。常用的静电型能量分析器有球形分析器、球扇形分析器和镜筒形分析器。其共同特点是：对应于内外两面的电位差值只允许一种能量的电子通过，连续改变两面间的电位差值就可以对电子能量进行扫描。

能量分析器的分辨率与电子能量有关。高速电子进入能量分析器，将使仪器分辨率大大降低，所以常用减速透镜使电子减速，以提高分辨率。如固定球形电容器电压，使之成为单能选择器，可用透镜电压扫描测定电子能谱。

球扇形分析器的结构和原理与球形分析器相似。

镜筒型电子能量分析器，由内外两个同轴圆筒组成，电子发射源在两圆筒的公共轴处，在内圆筒上切有一环形狭缝，环平面垂直于圆筒的公共轴。如果电子源和内圆筒同电位，电子束将以直线射到入口狭缝进入内圆筒并聚焦。为了减少散乱的低能电子进入检测器，提高信噪比，改善分辨率，可将两个圆筒分析器串接起来。

3）检测器 光电子的动能很低，如果用计数管检测，要另使电子加速。现在常用的检测器有电子倍增管，通道电子倍增器和平行板电子倍增器等。

电子倍增管是利用二次电子倍增原理，对电子检测并放大输出脉冲信号。通道电子倍增器由高铅玻璃或钛酸钡系陶瓷管制成。管子的内壁具有二次发射特性。电子进入这种器件之后，在通道内连续倍增。同电子倍增管相比，这种器件具有体积小、重量轻、结构简单、增益高、噪声低和耗电少等优点，缺点是输出功率较小。

平行板电子倍增器是由两片薄的玻璃片组成的。玻璃片上都涂有半导体层，在半导体层之上再涂两次发射层。将玻璃板平行放置，使其间隙在0.2~0.6 mm之间。当在这样的平行板的两端加上电压使器件内部形成电位梯度时，就能发生电子倍增过程。这种器件的脉冲幅度分辨率比通道电子倍增器要高15%左右。

电子能谱仪一般都有自动记录和自动扫描装置，并采用计算机进行程序控制和收集、储存和分析处理数据。

3 X射线光电子能谱的应用

经典的分析化学主要是各种化学分析，它在当前仍被广泛地应用着。但是，随着物理、数学和电子学等学科的迅速发展，以物质相互作用的光、电，磁等效应为基础的各种现代分析方法迅速地建立起来。电子计算机等技术的应用又使这些方法实现了自动化、数字化，并大大提高了它们的性能。各种各样的仪器分析方法不仅用于样品的定性定量分析，而且也使样品的价态、状态、结构、微粒、微区、薄层、纵深等分析成为可能。电子能谱作为一门仪器技术在现代分析化学中正在显示它的能力。如果说红外光谱提供了“分子指纹”的话，则电子能谱可以提供“原子指纹”。X射线光电子能谱是一种非破坏性的分析方法，绝对灵敏度可达到10^{-10}g。它的分析能力是多方面的，当用于固体时它是一种表面分析方法，除了对元素的广泛的定性能力以外，它还可以定量或半定量，以及分析原子的价态或化合物的结构。在本节中着重介绍它的定性和定量方面。

X射线光电子能谱是最有效的元素定性分析方法之一，原则上它可以鉴定周期表上除氢之外的所有元素。各种元素都有它自己的特征电子结合能，因此在能谱图上就出现特征谱线。即使是周期表中相邻的元素，它们的同种能级的电子结合能相差也相当大，所以我们可以根据谱线位置来鉴定元



素种类。

表11.6-1列出了周期表中第2，3周期的16个元素的 K 层电子结合能，它随着原子序数的增加而增加，从表可知，相邻元素之间的结合能差别是相当大的。

表11.6-1　第2，3周期元素的 K 层电子结合能　eV

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
55	111	188	285	399	532	686	867
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
107 2	130 5	156 0	183 9	214 9	247 2	282 3	320 3

图11.6-4是化合物 $(C_3H_7)_4N^+S_2PF_2^-$ 的电子能谱谱图，在这个化合物中除氢以外的其他元素（如碳、氮、硫、磷、氟）的光电子谱线在图中清晰可见。谱图中出现氧1 s谱线，这可能是由于该化合物已部分氧化，或由于样品中含水。注意，这些元素中碳、氮、氧和氟以及磷和硫在周期表中都有相邻关系，但它们的光电子谱线分得很开，易于辨认。这个例子显示了X射线光电子能谱的元素定性能力。

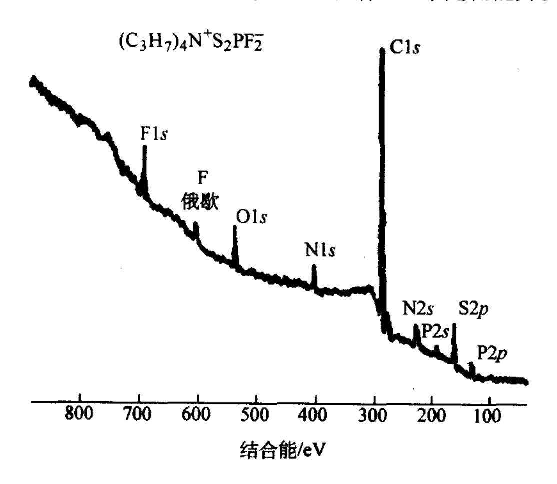


图11.6-4　$(C_3H_7)_4N^+S_2PF_2^-$ 的X射线光电子能谱

X射线光电子能谱定量分析的依据是测量光电子谱线的强度，在谱图上它就是光电子峰的面积。由记录到的谱线强度反映原子的含量或相对改变，例如，对于某主体材料中少量杂质原子的测定，从杂质原子 i 得到的能量是 ε_i 的光电子（未经非弹性散射）信号强度，可表示为

$$I_i = I_0\eta_i\sigma_i\lambda_T(\varepsilon_i)D(\varepsilon_i) \qquad (11.6\text{-}4)$$

式中，I_0 为X射线通量，η_i 为原子 i 的浓度，σ_i 为光电截面（光致激发几率），$\lambda_T(\varepsilon_i)$ 为能量为 ε_i 的电子在主体材料中的平均自由程，$D(\varepsilon_i)$ 为分析器对电子的探测效率。假如 I_0，σ_i，λ_T 和 D 都知道，则根据测得的 I_i 便可计算出杂质原子的浓度 η_i。但是在测量绝对浓度时 I_0 和 D 通常不知道，因此由式（11.6-4）对 η_i 作理论计算不是一件简单的事。

不过，如果是测量相对浓度就简单得多。根据式（11.6-4），可以得到相对杂质浓度为

$$\frac{\eta_i}{\eta_h} = \frac{I_i\sigma_h\lambda_T(\varepsilon_h)D(\varepsilon_h)}{I_h\sigma_i\lambda_T(\varepsilon_i)D(\varepsilon_i)} \qquad (11.6\text{-}5)$$

式中，η_i 和 η_h 分别表示杂质原子 i 和主体原子 h 的浓度。信号强度比 I_i/I_h，从实验中测得。仪器的相对探测效率 $D(\varepsilon_h)/D(\varepsilon_i)$ 可以测得，或从仪器的设计规范推算。因此，只要知道光电截面和光电子的平均自由程就可得到相对杂质浓度。

如果样品是合金或化合物，为了简化讨论，假定它们是双组分的，则

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{I_1\sigma_2\lambda_T(\varepsilon_2)D(\varepsilon_2)}{I_2\sigma_1\lambda_T(\varepsilon_1)D(\varepsilon_1)} \qquad (11.6\text{-}6)$$

式中，η_1/η_2 是原子1和原子2的相对浓度；I_1/I_2 是测得的原子1和原子2的相对信号强度。为了从式（11.6-6）求得合金或化合物的元素组分的相对浓度，也必须知道光电截面和光电子的平均自由程。

光电截面 σ 可用量子力学方法计算，例如Scofield用相对论性的Hartree-Slater模型对各种元素的光电截面作了广泛的理论计算，激发光源采用了 MgK_α（1 254 eV）和 AlK_α（1 487 eV）两种，这些计算与实验符合得较好，可用于定量分析。

对于非弹性散射来说，光电子的平均自由程既是光电子动能的函数，也与材料的性质有关。光电子从样品表面发射出来时有可能遭到不连续的能量损失，例如，它们引起固体表面等离子体的振动激发，光电子本身损失了能量。由于价电子和内层电子激发，平均自由程可写为

$$\lambda_T(\varepsilon) = \varepsilon/[a(\ln\varepsilon + b)] \qquad (11.6\text{-}7)$$

参数 a 和 b 取决于主体材料的特性。对于能量范围为200～2 400 eV之间的电子在多种元素中的平均自由程 λ_T（ε）已作了理论计算。为了从式（11.6-5）和式（11.6-6）求得相对浓度，采用电子平均自由程的相对能量相关 $\lambda_T(\varepsilon_h)/\lambda_T(\varepsilon_i)$ 较为精确些。由式（11.6-4）可得

$$\lambda_T(\varepsilon_h)/\lambda_T(\varepsilon_i) = (\varepsilon_h/\varepsilon_i)[(\ln\varepsilon_i + b_i)/(\ln\varepsilon_h + b_h)] \qquad (11.6\text{-}8)$$

式（11.6-8）显示了在相同材料中两种不同能量的电子的平均自由程之比与 a 无关，与 b 只有弱的依赖关系。方程（11.6-5）可以近似地写为

$$\lambda_T(\varepsilon_h)/\lambda_T(\varepsilon_i) = (\varepsilon_h/\varepsilon_i)[(\ln\varepsilon_i - 2.3)/(\ln\varepsilon_h - 2.3)] \qquad (11.6\text{-}9)$$

式（11.6-9）可以直接用于式（11.6-5）中计算杂质原子的相对浓度。同样，它也可用于式（11.6-6），只是用 ε_2 代替 ε_h，用 ε_1 代替 ε_i。

以上讨论中假定了表面组分是均匀分布的。对于类自由电子材料，采用式（11.6-8）计算电子平均自由程比 $\lambda_T(\varepsilon_h)/\lambda_T(\varepsilon_i)$ 的误差通常为百分之几。

在知道光电截面和电子平均自由程比值以后，就可根据式（11.6-5）或式（11.6-6）对固体表面的相对元素浓度做定量计算。

虽然目前已提出几种X射线光电子能谱定量分析的模型，但是影响定量分析的因素相当复杂，这些因素有：样品表面组分分布不均匀，样品表面被污染，记录的光电子动能差别过大，和光电离作用同时发生的摔激和摔离效应可能出现，化学结合态不同对光电截面的影响，X射线光通量等谱仪条件的可能改变等，这些因素都影响定量分析的准确性。因此目前根据某种模型进行定量分析的理论计算时只能做到近似，误差往往比较大。在实际分析中用得更多的方法是对照标准样品校正，测量元素的相对含量，在这方面已有不少成功的例子。

例如，在无机分析中已用X射线光电子能谱测定了黄铜中铜和锌的相对含量，分析了不同组成的五个样品，用其中一个合金样品作为标准，其他四个样品的分析精度达到了2%。

氧化钼混合物定量分析的例子说明，X射线光电子能谱还可以对同一种元素的不同种价态的成分进行定量分析。样品是商品二氧化钼，它的表面已部分氧化生成三氧化钼。生产上需要一种快速分析这种氧化钼混合物的技术。用X射线光电子能谱分析时粉末样品涂在导电胶带上，用Al K_α 线激发。分析时选用 $Mo3d_{3/2,5/2}$ 谱线，C1s 电子谱线做参考。Mo



3d双线之间的能量间隔是（3.0±0.2）eV。三氧化钼的Mo $3d_{3/2,5/2}$双线见图11.6-5。由图可知，MoO_3中Mo $3d_{3/2}$电子的结合能是235.6电子伏，MoO_2中Mo $3d_{3/2}$电子的结合能是233.9 eV，Mo $3d_{5/2}$电子的结合能是230.9 eV，因此MoO_3和MoO_2的Mo3d电子结合能之间有1.7 eV的化学位移。根据这种化学位移可以区别氧化钼混合物中不同价态的钼。氧化钼混合物（$MoO_3:MoO_2=1:3$）的Mo 3d电子谱线，图中指明为E的电子峰是MoO_3中的Mo $3d_{3/2}$电子形成的，而$E+4.7$ eV处的肩峰是MoO_2中的Mo $3d_{5/2}$电子形成的。实验发现，E和$E+4.7$ eV处的峰的计数率取决于混合物中MoO_2的百分比，因此这些峰的计数率比例可以用来定量分析MoO_3和MoO_2的混合物。先测出一系列MoO_3和MoO_2混合物的计数（E）/计数（E+4.7 eV）比，混合物中MoO_2的含量从5%～95%，作一条校正曲线，见图11.6-6。再测量未知氧化钼的计数（E）/计数（$E+4.7$ eV）比，从校正曲线求得MoO_2的百分含量。对于五个未知混合物中MoO_2%的测量结果见表11.6-2，这些测量的误差大约是2%～5%。记录一个混合物样品所需的时间大约是半小时。MoO_2含量较少时获得同样的测量精度所需的时间要长一些，但一般不超过45 min。

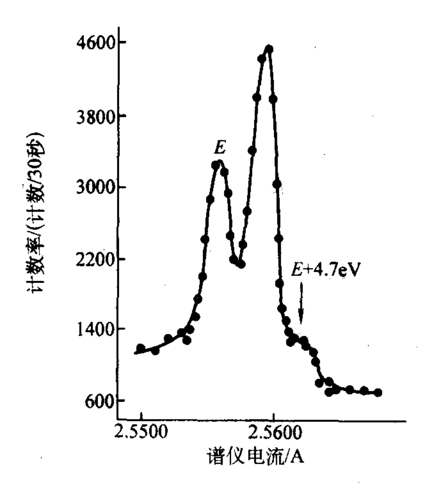


图11.6-5 氧化钼的$3d_{3/2,5/2}$光电子能谱峰

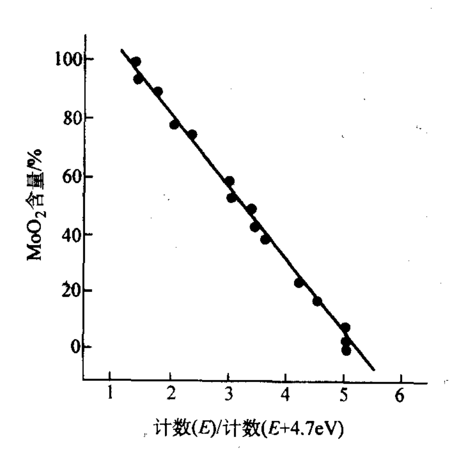


图11.6-6 用于测量混合物含量的校正曲线

对于其他氧化物的混合物，如果结合能位移足够大（>1.0 eV），并且低价氧化态是稳定的，则可以用同样的方法进行分析。例如，可以用同样的方法分析PbO-PbO_2，Cr_2O_3-CrO_3，As_2O_3-As_2O_5，这些氧化物的混合物。

表11.6-2 从未知混合物测得MoO_2的含量

未知样品	MoO_2实际含量/%	MoO_2测定值/%
A	51	53±1
B	46	52±6
C	47	50±3
D	80	82±2
E	20	23±2

有机元素定量分析通常采用和标准比较的方法测量元素的相对含量。用X射线光电子能谱可以测得有机化合物中碳、氯和硫的相对含量，这些化合物往往都有一个苯环，苯环上有不同数目的氯原子和硫原子。苯环上不同位置的氯原子的2p电子结合能基本上相同，化学位移很小。但是如果其中有一个氯原子不在苯环上，而在磺酰基团的硫上，虽然化学位移不大，可以观察到氯原子的2p电子谱线被加宽了。在此化合物中有两个不同价态的硫原子，所以硫的2p电子谱图中会有两条分得很开的谱线。

X射线光电子能谱可以判别不同化学环境的同种原子，并可测定它们的相对含量，因此用X射线光电子能谱来做有机官能团定量分析也是可能的。

溶液中痕量元素定量分析是经常遇到的分析课题，但是用X射线光电子能谱直接分析溶液时要采用液体束等技术，比较麻烦。另一方面，X射线光电子能谱也不是一种很好的痕量分析方法。对于大组分中某种痕量元素的测定，X射线光电子能谱通常只能灵敏到千分之一左右，显然，这种相对灵敏度远远不能满足痕量分析的要求，但是X射线光电子能谱具有很高的绝对灵敏度，因此只要设法富集溶液中的痕量元素，用X射线光电子能谱分析溶液中的痕量元素便将成为可能。

X射线光电子能谱作为一种分析方法的特点可以归纳如下。

X射线光电子能谱是一种物理方法，在大多数情况下，样品不会破X射线分解，因此它是一种非破坏性分析方法。在分析前一般无需对样品作化学预处理或分离，原则上它可以分析除氢以外的所有元素。由于能量不受损失的光电子的发射深度通常只有几埃至几十埃，至多不超过10 nm，所以它是一种表面分析方法。

X射线光电子能谱的绝对灵敏度很高，它是一种超微量分析技术。在分析时所需的样品量很少，一般10^{-8} g左右即够。对于固体表面杂质的探测，例如金表面汞的探测，分析灵敏度已达2×10^{-3}个单层（1个单层每平方厘米大约有10^{15}个原子）。据估计，它的灵敏度极限可达10^{-18} g。

X射线光电子能谱的相对灵敏度不太高，所谓相对灵敏度就是指从多组分样品中检测某种元素的最小比例，目前X射线光电子能谱的相对灵敏度通常只能达到千分之一左右。

X射线光电子能谱定量分析时是一种相对测量的方法，测量样品中各种元素的相对比例，原则上通过使用标准加入法，用它来作绝对测量也是可能的。但要使X射线光电子能谱成为一种例行的定量分析工具，无论在理论方面或实验方面还有许多探索工作要做。

X射线光电子能谱分析固体和气体样品很有效，对于液体样品，虽然可以采用冷冻的方构或液体束等技术，但毕竟是不太方便的。

X射线光电子能谱除了可以用于元素定性和定量（或半定量）分析以外，另一重要特征是根据内层电子结合能的化学位移，它可以反映出原子的化学环境，即化合物的结构，因此在原子价态或化合物结构鉴定方面它是很有价值的技术。

4 紫外光电子能谱

4.1 基本原理

光电子能谱学科的发展一开始就是从两个方面进行的。一方面是 Siegbabn 等所创立的 X 射线光电子能谱，主要用于测量内壳层电子结合能。另一方面是 Tunner 等所发展的紫外光电子能谱，主要用于研究价电子的电离电位。这两种技术的原理和仪器基本相同，主要区别在于，前者采用 X 射线激发样品，后者采用真空紫外线激发样品。由于紫外线的能量比较低，因此它只能研究原子和分子的价电子及固体的价带，不能深入原子的内层区域。但是紫外线的单色性比 X 射线好得多，因此紫外光电子能谱的分辨率比 X 射线光电子能谱要高得多。这两方面获得的信息既是类似的，也有不同之处。因此在分析化学，结构化学和表面研究等应用方面，它们是互相补充的。

最初紫外光电子能谱主要用来研究气体分子，近年来已越来越多地用于研究固体表面。这两种测量的对象虽然不同，测量的条件也略有差异（例如测量固体时要求获得更高的真空度），但测量的基本原理都是基于 Einstein 光电方程，即 $E_k = h\nu - E_b$。所以它与 X 射线光电子能谱的原理是相同的。

但是，由于紫外光只能电离结合能不大于紫外光子能量的外壳层能级，因此对于气体分子而言，还必须考虑它被电离后生成的离子的状态。以下对测量气体分子的情形作进一步的讨论。

紫外光电子能谱测量与分子轨道能量紧密相关的实验参数——电离电位（I）。一原子或分子的第一电离电位（I_1）通常定义为从最高的填满轨道能级激发出一个电子所需的最小能量。第二电离电位定义为从次高的已填满的中性分子的轨道能级激发出一个电子所需的能量。

能量为 $h\nu$ 的入射光子从分子中激发出一个电子以后，留下一个离子，这个离子可以振动、转动或其他激发态存在。如果激发出来的光电子的动能为 E，则

$$E = h\nu - I - E_v - E_r \qquad (11.6\text{-}10)$$

式中，I 为电离电位，E_v 为分子离子的振动能，E_r 为转动能。E_v 的能量范围大约是 0.05～0.5 eV，E_r 的能量更小，至多只有千分之几电子伏，因此 E_r 和 E_v 比 I 小得多。但是用目前已有的高分辨紫外光电子谱仪（分辨能力约 10～15 meV），容易观察到振动精细结构。用氦 I 共振线激发的氢分子离子的紫外光电子能谱，具有 14 个分得很开的峰，这些峰对应于氢分子离子的各个振动能级，各个峰之间的距离与理论计算所得的结果很一致。根据这种振动精细结构可以得到氢分子离子的振动频率。用高分辨的紫外光电子能谱在个别情况下已能显示出转动结构。但是由于技术的限制分辨出单个转动峰还有一定的困难。

4.2 仪器设备

紫外光电子能谱和 X 射线光电子能谱都是分析光电子的能量分布，因此它们的仪器设备是类似的，主要的区别在于前者的激发源是真空紫外线，后者是 X 射线。在早期，这两种仪器是分开的，后来多数仪器上都是两种光源齐备。图 11.6-7 是研究气态分子用的紫外光电子能谱仪示意图。因为除激发源外仪器的其他部件与 X 射线光电子能谱仪相同，所以本节重点介绍紫外光源。

理想的激发源应能产生单色的辐射线，该辐射线具有足够的能量，以便能电离较深的原子或分子轨道，还要求源提

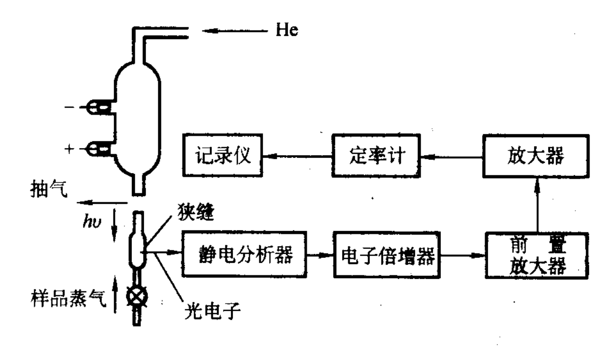


图 11.6-7 紫外光电子能谱仪示意图

供的辐射线具有一定的强度。激发源有两种基本类型，一种是连续光源，用单色器选出所需的射线。由于单色化后光线强度有较大损失，所以不常采用。另一种是用惰性气体放电灯，这种灯产生的辐射线几乎是单色的，不需再经单色化就可用于光电子谱仪。最常用的灯是氦共振灯，这种灯不是封闭的，灯和样品气体的电离室部位都采用差分抽气。用针阀调节灯内纯氦压力，当压力大约在（0.1～1）×133.322 Pa 时用直流放电或微波放电让惰性气体电离。这时灯内产生带特征性的桃色的等离子体，它发射出氦 I 共振线。该线波长为 58.4 nm，光子能量 21.22 eV。氦 I 线的单色性好（自然宽度约 0.005 eV），强度高，连续本底低，它是目前用得最多的激发源。氦 I 线有很多优点，但能量较低，它不能激发能量大于 21 eV 的分子轨道电子。为了弥补这一点，人们一直在研制能量大于 21 eV 而又具有一定强度的激发源。有一种方法是改变氦灯的放电条件，例如采用较高的电压和降低氦气的压力，这时除氦 I 线外还产生氦 II 共振线（30.4 nm，40.8 eV）。如果用这种源激发样品，记录到的光电子谱图中就有样品分子与 584 nm 及 304 nm 两种光子相互作用所产生的谱带。获得能量较高的紫外线的另一种方法是采用同步加速器的同步辐射，它可提供波长范围 4～60 nm 之间的高强度同步辐射。经过单色化后用来激发样品。同步辐射的使用填补了能量较低的紫外线与能量较高的软 X 射线之间的空隙，越来越得到广泛的应用。

4.3 紫外光电子能谱的应用

紫外光电子能谱通过测量价层光电子的能量分布，从中得到各种信息。它最初主要用来测量气态分子的电离电位，研究分子轨道的键合性质以及定性鉴定化合物种类。现在它的应用已扩大到固体表面研究。

4.3.1 测量电离电位

用紫外光电子能谱可测量低于激发光子能量的电离电位，和其它方法比较它的测量结果是比较精确的。紫外光子的能量减去光电子的动能便得到被测物质的电离电位。对于气态样品来说，测得的电离电位相应于分子轨道的能量。分子轨道的能量的大小和顺序对于解释分子结构、研究化学反应是非常重要的。在量子化学方面，紫外光电子能谱对于分子轨道能量的测量已经成为各种分子轨道理论计算的有力的验证依据。

4.3.2 研究化学键

观察谱图中各种谱带的形状可以得到有关分子轨道成键性质的某些信息。例如前面已提到，出现尖锐的电子峰可能表明有非键电子存在，带有振动精细结构的比较宽的峰可能表明有 π 键存在等。图 11.6-8 是氦 I 线激发的氮分子的紫外光电子能谱。从图中可以看出，位于 15.58 eV 的 σ_g 能级和位于 18.76 eV 的 σ_u 能级是非键的，π_u 能级是成键的。经典的概念认为，15.58 eV 的 $\sigma_g 2p$ 能级是成强键的，这种看法是不正确的。一氧化碳分子中包含有 10 个价电子，它和氮



分子具有等电子结构，因此它的紫外光电子谱和氮分子的很相似，见图 11.6-8。谱图中的第一谱带很尖锐，这说明它的 $\sigma g2p$ 轨道比氮有更少的或键性质，而 $\pi_u 2s$ 轨道虽然理论上是反键的，它却稍微呈现某种成键性质。$\pi_u 2p$ 轨道成强键，它的谱带清楚地显示出振动精细结构。一氧化碳分子的三个谱带的电离电位分别是 14.01，16.53 和 19.68 eV。

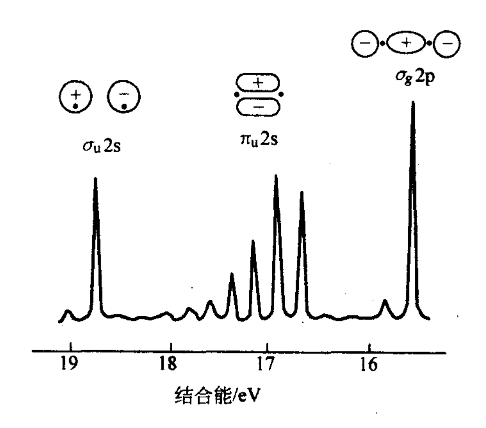


图 11.6-8　氦 I 激发的氮分子 UPS 谱

分子内的氢键也已用紫外光电子能谱研究，通过测量不同温度下一系列分子内成氢键的化合物（胺和碘代醇）及其不成氢键的同类物，观察到在成氢键的化合物中电子给予体（即氮或碘）的电离电位随温度增加而减少。这些化合物的电离电位明显大于不成氢键的同类化合物的电离电位，这种差别的解释是由于形成氢键使与氢键有关的独对轨道趋向稳定。温度增加时氮或碘的电离电位减少，这是氢键破裂的一种证明。这些测量与经典的氢键模型是符合的。

通过紫外光电子能谱也能推断分子几何构型。根据高分辨紫外光电子能谱的振动和转动结构，常常可以推断基态或激发态分子离子的几何构型。当获得较多解释谱图的经验后，能利用这种技术来鉴定反应产物，指出取代作用和配位作用的程度和性质以及预测分子内的活性中心等。

紫外光电子能谱也已用于测定各种材料表面的电子结构和研究固体表面的吸附作用。

编写：梁　齐（上海交通大学）

第 7 章　穆斯堡尔谱方法

穆斯堡尔效应是在 1957 年由德国物理学家穆斯堡尔（R. Mössbauer）首先发现的，这使长期难以实现的原子核 γ 射线共振吸收有了根本性的突破，同时由于观察到的共振谱线宽度接近于能级的自然宽度，具有极高的能量分辨率，使以前许多难题，包括在实验室内观察爱因斯坦相对论效应和固体材料中的超精细结构都得以解决。仅隔 3 年，他的成果得到了世界的公认，并获得了诺贝尔奖的荣誉。

目前，穆斯堡尔效应的应用已发展成为一门谱学技术，并经常与其他谱学技术配合使用，广泛应用于固体物理、磁学、化学、生物医学、地质矿物、冶金学等。随着新技术和新材料的不断出现，穆斯堡尔谱学方法总是有所作为，显示出它的独特作用。这些方面的详细论述，读者可以参阅国内外出版的一些专著和相关文献。

1　基本原理

穆斯堡尔效应指的是原子核 γ 射线无反冲共振吸收或共振散射，与紫外、可见和红外共振吸收技术的原理一样，只是 γ 射线共振的实现主要来源于原子核能级之间的跃迁，具有很高的能量，并且这样高的能量会使原子核在发射和吸收 γ 射线的同时，产生很大反冲能量损失。根据动量和能量守恒定律，其反冲能为

$$E_R = \frac{(E_r)^2}{2mc^2} \tag{11.7-1}$$

式中，E_r 为 γ 射线的能量；m 为核的质量；c 为光速。由于这一能量损失的存在导致原子核发射的 γ 光子不足以激发到同种吸收核的相应能级，即不能实现共振吸收。如果辐射原子核和同种吸收原子核都牢固地束缚于固体晶格之中，粗略地从式（11.7-1）的分析可知，反冲能量 E_R 可与质量 m 成反比，而现在的质量可视作整个晶体的质量，对于一个小晶粒来说，一般也会有 10^{12} 个原子，可见这时的平均 E_R 已变得很小了，然而，辐射原子核并非“严格”地束缚在晶格位置上，通常把晶体与原子核的相互作用看作为一个具有不同振动能量传送的量子体系，由于上述相互作用，有可能使晶格振动状态发生变化，如果其中存在平均 E_R 小于把晶格激发到最低激发态所需的能量时，则有可能出现 γ 射线的无反冲能量损耗，观察到无反冲共振吸收——穆斯堡尔效应，这种没有反冲能量损耗的 γ 射线发射（或吸收）过程发生的几率称为无反冲分数或称为 f 因数，可表示为

$$f = e^{-|k|<x^2>} \tag{11.7-2}$$

式中，k 为 γ 射线的波矢；$<x^2>$ 为固体中辐射核的振动幅度的均方值。

这里可看出 f 随 $|k|$ 增加（即 γ 射线能量增加）而减小，$<x^2>$ 除与晶格结构有关外，还与温度有关，温度降低会使 $<x^2>$ 减小，因而 f 增大。事实上，除了 ^{57}Fe, ^{119}Sn 和 ^{151}Eu 等几个穆斯堡尔核外，一般都只有低温下才能观察到明显的穆斯堡尔效应，有关其他的穆斯堡尔核素可见图 11.7-1。

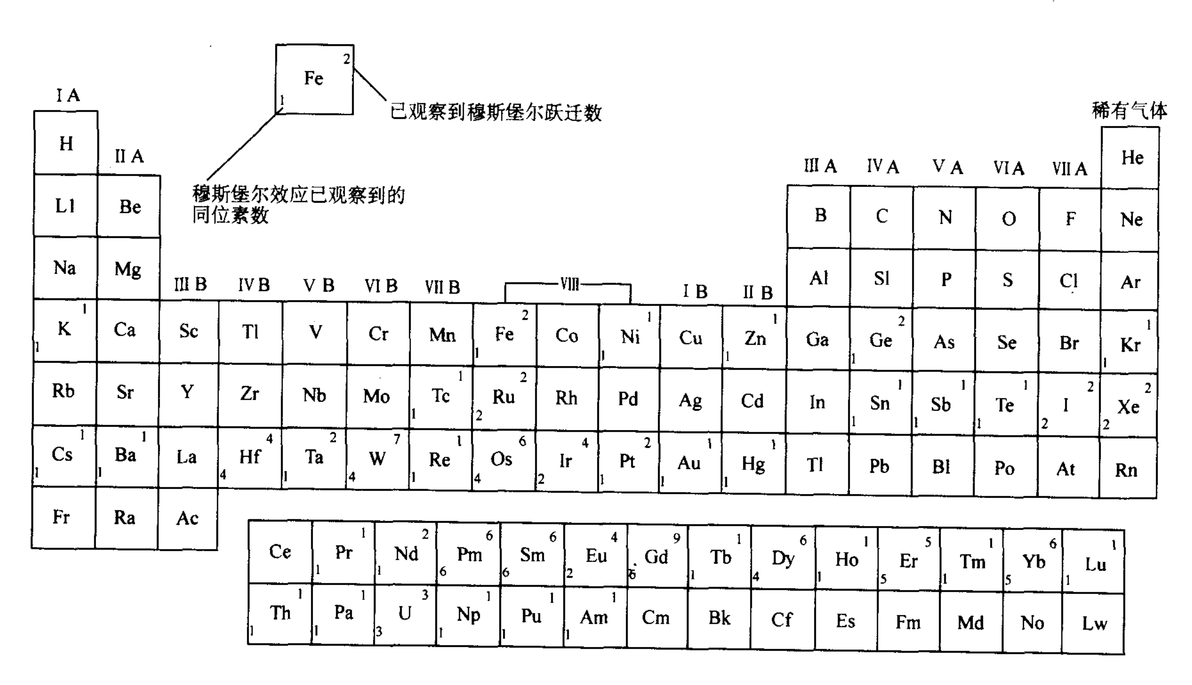


图 11.7-1　穆斯堡尔周期表

2　穆斯堡尔参数

材料通常可认为是由最基本单元的原子、分子所组成，而从原子核的层次来考察又可分为原子核和核外环境（核外电子，邻近原子以及晶格结构等），因此，原子核周围环境，如核外电子的分布，邻近配位体的电荷所产生的电磁场都会与原子核本身所带的正电荷和各种核矩发生相互作用，并使核能级发生变化，人们称之为超精细相互作用。虽然这种作用是非常微弱的，但由于穆斯堡尔效应的高灵敏性，这些能级的微小变化都能十分有效地得以鉴别，从而得到许多关于材料结构的微观信息。

从穆斯堡尔谱学的应用角度出发，一般来说，穆斯堡尔



谱可以反映这些超精细相互作用的性质和强度，并可归结为三种主要穆斯堡尔参数，其中电单极相互作用影响共振谱线在能量（速度坐标）上的位置，产生所谓同质异能移，常用 δ 或 IS 表示。电四极相互作用使共振谱线产生分裂，称四极分裂。裂距大小常用 $\Delta E_Q\Delta$ 或 Q_S 表示。磁偶极相互作用也可使共振谱线产生分裂，称为磁超精细分裂，谱线之间的距离可以用 ΔE_m 表示。从以下的分析讨论中将更清楚地解释，所有上述三个穆斯堡尔参数具有一个共同的特点，即它们都是正比于两个量的乘积，其中一个量表征穆斯堡尔原子核特性，另一个表征核周围环境因素。

2.1 同质异能移

同质异能移亦称为化学移位，它产生于原子核电荷与核所在处电子电荷密度分布间的库仑作用。这种作用能改变核激发态和基态的能级位置，从而改变了跃迁能量，根据图 11.7-2，放射源核吸收体之间的能量移位 $\delta = E_A - E_s$，经计算

$$\delta = 常数 \times (\frac{\delta_R}{R})[\,|\varphi(0)^2|_A - C] \qquad (11.7\text{-}3)$$

式中，δ 为同质异能移；R 为核激发态和基态半径的平均值；δ_P 为 R 的变化；E_A 为吸收体核的激发态和基态之间的能量差；E_s 为放射源（发射体）的激发态和基态之间的能量差；E_0 假设电荷均匀分布时，核激发态和基态之间的能量差；$|\varphi(0)|^2_A$ 吸收体 s 电子出现在核处的概率密度；C 为放射源的特征常数。

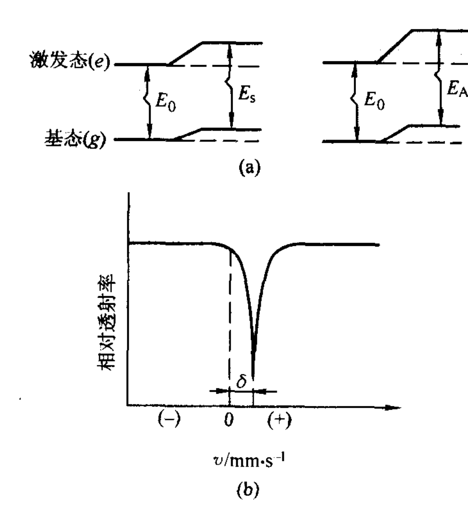


图 11.7-2 同质异能移

在实际工作中，经常选用所谓标准吸收体，对于^{57}Co 穆斯堡尔源，常选用 α-Fe 作为标准吸收体，同质异能移不用能量表示，而是用多普勒速度（$E = \frac{v}{C}E_r$）来表示，它的谱中心可定为零速度的位置 δ，在其它条件不变的情况下，所测得吸收体谱中心相对于该位置的差值，即为同质异能移（以 mm/s 为单位）。所以文献报道某种材料的同质移能移的数据时，总是指明相对哪一种标准吸收体材料而言的，从不同 δ 值的比较中，很容易分析得知样品在核处 S 电子的密度增加或减少，从而可推知有关穆斯堡尔原子的化学键性质，价态和氧化态等十分有价值的信息。

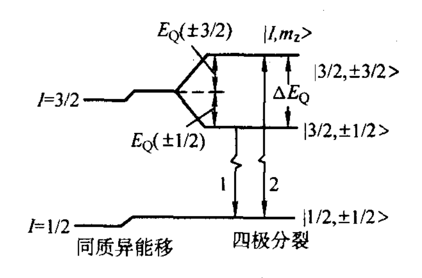
2.2 四极分裂

四极分裂是由于原子核外电子所形成的电场梯度与原子核电四极矩相互作用产生的，在电场梯度分布为轴对称的条件下，相互作用能可表示为

$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)}[3m_1^2 - I(I+1)] \qquad (11.7\text{-}4)$$

式中，e 为电子电荷；Q 为核的电四极矩；I 核能量的自旋量子数；m_1 磁量子数；V_{zz} 电场梯度的 Z 轴分量。

例如，^{57}Fe 的激发态 $I = \frac{3}{2}$ 将分裂为两个双重简并的亚能态，而基态 $I = \frac{1}{2}$ 不发生分裂。对于一个单线的放射源，如果吸收体处于上述情况（如图 11.7-3），则在实验中就只能观察到两条共振谱线，他们的间距正好是能量分裂值。四极分裂能够反映核周围电荷对称性方面的信息，因而它不仅与化学价态有关，而且与材料的晶体结构有密切关系。



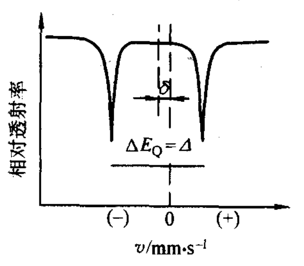


图 11.7-3 ^{57}Fe 的四级分裂能级图和共振吸收峰

2.3 磁塞曼分裂

如果原子核有磁矩 μ_I（$I > 0$）与核所在处的磁场 H 发生相互作用，会使能级发生塞曼分裂，由量子力学计算得到相应于磁量子数 m_1 的亚能态 E_M 为

$$E_M = -g_N\mu_N H \qquad (11.7\text{-}5)$$

式中，g_N 为核的朗德电子；μ_N 为核玻尔磁子。

此时由于磁相互作用简并完全消除，根据选择定则，可以得到六条跃迁线，相应为六线谱，见图 11.7-4。

实际上核处于某种纯粹单一的相互作用是很少遇到的，金属铁是一个例外，成为完全对称的六线谱。经常会遇到核能态同时受到磁偶极相互作用和一个电四极相互作用的微扰，使亚能级不等距分布，从而有可能确定电四极耦合常数或 V_{zz} 的符号，这对于研究含有穆斯堡尔核的化合物的电子和分子结构非常有用。

2.4 谱线的相对强度

穆斯堡尔超精细相互作用的参数同质异能移，四极分裂和磁超精细分裂，都可以用谱线的位置单独确定，而穆斯堡尔谱线的强度是与核跃迁中角动量的变化有关的。根据理论计算，可以得到谱线的相对强度为两项（即与角度有关项和与角度无关项）的乘积。表 11.7-1 列出关于^{57}Fe 的 $\frac{3}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}$ 跃迁，磁超精细谱的相对强度与角分布的关系。

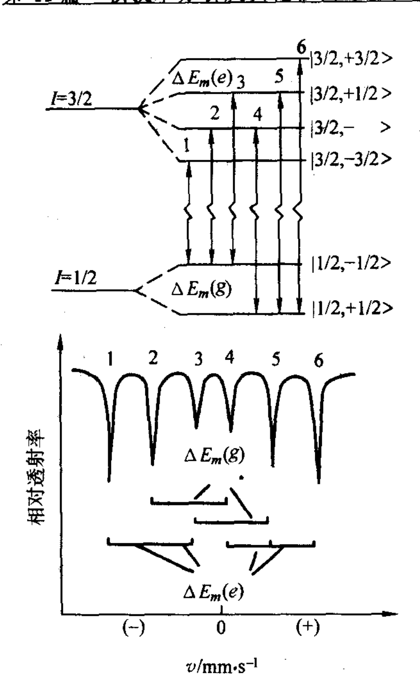


图 11.7-4 ^{57}Fe 的 $I_e=\frac{3}{2}$ 和 $I_g=\frac{1}{2}$ 间跃迁的超精细分裂谱

表 11.7-1 ^{57}Fe 的磁超精细分裂 γ 跃迁相对强度与角度分布

γ跃迁	谱线序号	与角度无关项	与角度有关项	相对强度（总跃迁概率）	
				$\theta=90°$	$\theta=0°$
$+\frac{3}{2}\rightarrow+\frac{1}{2}$	6	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}(1+\cos^2\theta)$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{8}$
$+\frac{1}{2}\rightarrow+\frac{1}{2}$	5	$\frac{1}{6}$	$\frac{3}{2}\sin^2\theta$	$\frac{1}{4}$	0
$-\frac{1}{2}\rightarrow+\frac{1}{2}$	4	$\frac{1}{12}$	$\frac{3}{4}(1+\cos^2\theta)$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$
$+\frac{1}{2}\rightarrow-\frac{1}{2}$	3	$\frac{1}{12}$	$\frac{3}{4}(1+\cos^2\theta)$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{8}$
$-\frac{1}{2}\rightarrow-\frac{1}{2}$	2	$\frac{1}{6}$	$\frac{3}{2}\sin^2\theta$	$\frac{1}{4}$	0
$-\frac{3}{2}\rightarrow-\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}(1+\cos^2\theta)$	$\frac{3}{16}$	$\frac{3}{8}$

表中 θ 是 γ 射线传播方向与核位置处磁场方向之间的夹角，由表看出，当 $\theta=0°$ 即 γ 射线平行于磁场方向时，六条线的相对强度比为 3:0:1:1:0:3，并且每条线为圆极化。而当 $\theta=90°$ 即 γ 射线垂直于磁场方向时，其强度比为 3:4:1:1:4:3，且每条为线性极化。当 θ 为任意值时，强度比可为 3:x:1:1:x:3，其中 $x=4\sin^2\theta/(1+\cos^2\theta)$。这种谱线强度与角度相关的性质对于磁性材料磁矩取向（磁结构）的确定特别有用。

3 实验方法

为了观察穆斯堡尔效应，必须要求吸收谱线和辐射谱线重叠，但由于放射源和吸收样品中的穆斯堡尔核周围的化学环境不同，使二者谱线之间有一定的位移。因此通常都是利用多普勒效应来调制放射源的 γ 射线能量。即改变放射源的速度 v 来实现能量的扫描。在透射方式下，透射计数率相对于多普勒速度的关系曲线称为透射穆斯堡尔谱。与其它谱线技术相比，测量穆斯堡尔谱的设备并不复杂，一般包括放射源，驱动器，探测器以及数据记录系统等部分。一个典型的穆斯堡尔谱仪的装置如图 11.7-5 所示。

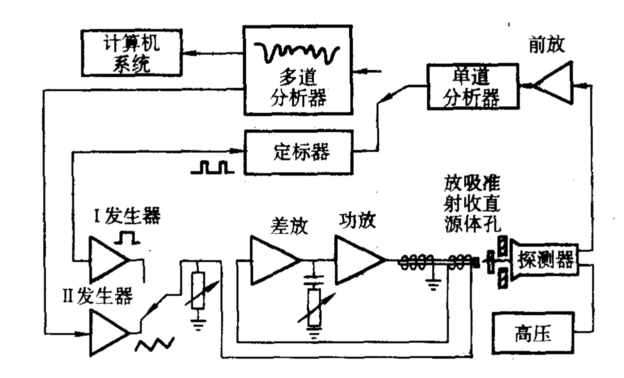


图 11.7-5 等速、等加速穆斯堡尔谱仪简图

3.1 放射源

放射源是穆斯堡尔谱仪中不可缺少的组成部分，要分析样品中的某种核素，首先要选择与之相对应的放射源以获得可观察到穆斯堡尔效应的 γ 射线。因此放射源的质量对穆斯堡尔谱有明显的影响。通常都是通过扩散，离子注入或核反应等方法将穆斯堡尔原子的母核引入基体中，使之产生无反冲的穆斯堡尔 γ 射线。

购买或制备一个放射源要满足一系列的要求，首先要求有高的无反冲分数，能观察到好的共振吸收；其次，要求有尽可能窄的谱线宽度，保证有高的能量分辨率，第三，必须有好的化学稳定性以及尽量小的非共振干扰，因此经常选择配位对称性高的非磁性金属作为基体材料，以满足上述的要求，最常用的穆斯堡尔源 ^{57}Co 通过衰变获得 ^{57}Fe 的 14.4 keV 穆斯堡尔 γ 跃迁（见图 11.7-6 的 ^{57}Co 的衰变图）。衰变图中虽也显示了 ^{57}Fe 的 136.5 keV 的 γ 跃迁，但由于无反冲分数太小，在实际研究中并不采用。目前 ^{57}Co 源的基体材料已经选用的有 Rh，Pd 和 Cr 等，其中 Rh 最佳，尤其在低温下有很高的无反冲分数，表 11.7-2 列出了一些穆斯堡尔源及其有关特性，包括母核的半衰期和使用温度等。

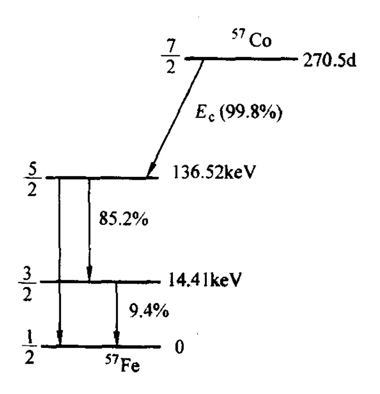


图 11.7-6 ^{57}Co 的衰变图

3.2 探测器

由穆斯堡尔源所辐射的 γ 射线大部分属于低能范围。因此常规使用的 NaI（Tl）闪烁探测器、正比计数器和半导体射线探测器都能用于穆斯堡尔实验的测量。但它们在探测效率、分辨本领、计数率以及其它方面仍有很大的差别。例如图 11.7-7 已画出了三种探测器得到的 ^{57}Co 放射源的脉冲幅度谱，其中 Si（Li）探测器（c）测得的 14.4 keV 峰的能量分辨率最好，但该仪器价格较昂贵。因此实际工作中必须根据实验要求，从多方面考虑进行选择，表 11.7-3 列出了几种探测器的主要特性以及使用说明。



表 11.7-2 常用穆斯堡尔源及其性质

同位素	E_γ/keV	母核	半衰期	生成反应	$2\Gamma_n$/mm·s^{-1}	源的基体物质	低温 T/K	f
^{57}Fe	14.41	^{57}Co	270 d	^{56}Fe (d, n)	0.194	Cr	300	0.784
						SS310	300	0.604
						Rh	300	0.784
							4.2	0.875
						Pd	300	0.660
							77	0.863
							4.2	0.813
						Cu	300	0.724
							77	0.890
							4.2	0.851
						CoO	300	0.735
^{61}Ni	67.41	^{61}Co	99 min	^{64}Ni (p, a)	0.770	Ni-Cr 合金	4.2	
				^{62}Ni (γ, p)		Ni-V 合金	4.2	0.162
		^{61}Cu	3.2 h	^{63}Cu (γ, 2n)		Cu		
				^{58}Ni (d, n)^{61}Zn				
				$\xrightarrow{Ec}{}^{61}$Cu				
						Cu (Sb)	300	<0.029
							77	0.442
^{83}Kr	9.40	^{83}Br	2.4 h	^{82}Se (n, γ)^{83}Se $\xrightarrow{\beta}{}^{83}$Br	0.198	ZnSe	可变	
		^{83}Rb	83d	^{81}Br (α, 2n)		RbC	77	
		^{83m}Kr	1.86 h	^{82}Kr (n, γ)		对苯二酚笼形物吸附	300	0.08
^{99}Ru	89.36	^{99}Rh	16 d	^{99}Ru (p, n)	0.149	Ru (Rh)	4.2	0.140
				^{99}Ru (d, 2n)				
^{119}Sn	23.86	^{119m}Sn	250 d	^{118}Sn (n, γ)	0.646	SnO_2	300	0.471
				^{119}Sn (p, n)			77	0.585
				^{120}Sn (p, 2n)^{119}Sb $\xrightarrow{EC}{}^{119m}$Sn			4.2	0.885
						$CaSnO_3$	300	0.574
						$BaSnO_3$	300	0.623
						Pb (Sn)	300	0.383
						Pd_3Sn	300	0.340
							4.2	0.750
						V (Sn)	300	0.460
							77	0.780
						Mg_2Sn	300	0.280
							77	0.770
						α-Sn	300	0.039
						β-Sn	300	0.046
							77	0.446
							4.2	0.716



续表 11.7-2

同位素	E_r/keV	母核	半衰期	生成反应	$2\Gamma_n$/mm·s^{-1}	源的基体物质	低温 T/K	f
^{121}Sb	37.15	^{121m}Sn	76a	^{120}Sn (n, γ)	2.10	SnO_2	300	0.212
							77	0.320
						$BaSnO_3$	77	0.450
						β-Sn	77	0.160
						$Ni_{21}Sn_2B_6$	300	0.070
							77	0.290
^{125}Te	35.46	^{125m}Te	58 d	^{124}Te (n, γ)	5.21	PbTe	300	<0.029
							77	0.250
		^{125}I	60 d	^{125}Te (p, n)		Cu (I)	77	0.143
							4.2	0.400
^{127}I	57.60	^{127m}Te	109 d	^{126}Te (n, γ)	2.49	ZnTe	4.2	0.120
^{129}I	27.77	^{129}Te	70 min	^{128}Te (n, γ)	0.586	ZnTe	77	0.232
		^{129m}Te	34 d	^{128}Te (n, γ)	0.586	ZnTe		
^{149}Sm	22.49	^{149}Eu	106 d	^{150}Sm (p, 2n)	1.71	Eu_2O_3	300	
				^{149}Sm (p, n)		EuF_3	300	
^{151}Eu	21.53	^{151}Gd	120 d	^{151}Eu (p, n)	1.31	Gd_2O_3	300	
				^{151}Eu (d, 2n)		Eu_2O_3	300	
		^{151}Sm	87a	^{150}Sm (n, γ)		Sm_2O_3	300	0.440
						SmF_3	300	0.275
						$smF_3·2H_2O$	300	
^{153}Eu	103.2	^{153}Gd	242 d	^{153}Gd (n, γ)	0.68	Gd_2O_3	4.2	
				^{153}Eu (d, 2n)		Eu_2O_3	4.2	
				^{153}Eu (p, n)			4.2	
		^{153}Sm	47 h	^{152}Sm (n, γ)		Sm_2O_3	20	0.050
						$SmRh_2$	4.2	
^{155}Gd	86.55	^{155}Eu	5a	^{154}Sm (n, γ) $^{155}Sm \xrightarrow{\beta} {}^{155}Eu$	0.499	Pd (Eu)	4.2	0.110
						Sm (Eu)	4.2	
						$Sm_2Sn_2O_7$	4.2	
^{161}Dy	26.66	^{161}Tb	6.9 d	^{160}Gd (n, γ) $^{161}Gd \xrightarrow{\beta} {}^{161}Tb$	0.378	Gd_2O_3	300	0.230
						GdF_3	300	
						Gd (Tb)	300	
^{166}Er	80.56	^{166}Ho	27 h	^{165}Ho (n, γ)	1.816	$HoAl_2$	25-30	
^{170}Yb	84.25	^{170}Tm	130 d	^{169}Tm (n, γ)	2.02	TmB_{12}	4.2	0.340
						$TmAl_2$	4.2	0.180
						Tm	4.2	
^{181}Ta	6.24	^{181}W		^{180}W (n, γ)	0.006 4	Mo (W)	300	
				^{181}Ta (d, 2n)		W	300	
				^{181}Ta (p, n)		Ta (W)	300	
						Pt (W)	300	



续表 11.7-2

同位素	E_r/keV	母核	半衰期	生成反应	$2\Gamma_n$/mm·s^{-1}	源的基体物质	低温 T/K	f
^{182}W	100.1	^{182}Ta	115 d	^{181}Ta (n, γ)	2.09	Ta	4.2	0.150
				^{181}Ta (d, p)				
^{193}Ir	73.04	^{193}Os	31 h	^{192}Os (n, γ)	0.595	Pt (Os)	4.2	
						Os		
						Nb (Os)	4.2	
^{195}Pt	98.86	^{195}Au	183 d	^{195}Pt (d, 2n)	16.28	Pt (Au)	20	0.089
				^{195}Pt (p, n)		Pt (Au)	77	0.021
						Pt	4.2	
						Ir (Au)	20	0.052 3
		^{195m}Pt	4.1 d	^{194}Pt (n, γ)		Pt	77	0.021
^{197}Au	77.35	^{197}Pt	18 h	^{196}Pt (n, γ)	1.882	Pt	77	0.069
							4.2	0.272
		^{197}Hg	65 h	^{196}Hg (n, γ)		Pt (Hg)		
^{237}Np	59.54	^{241}Am	458a		0.067	Th (Am)	4.2-77	
						Am	4.2-77	

注：$2\Gamma n$ 表示 14.41 keV 能级的自然线宽。定义为半高宽处的全宽度。

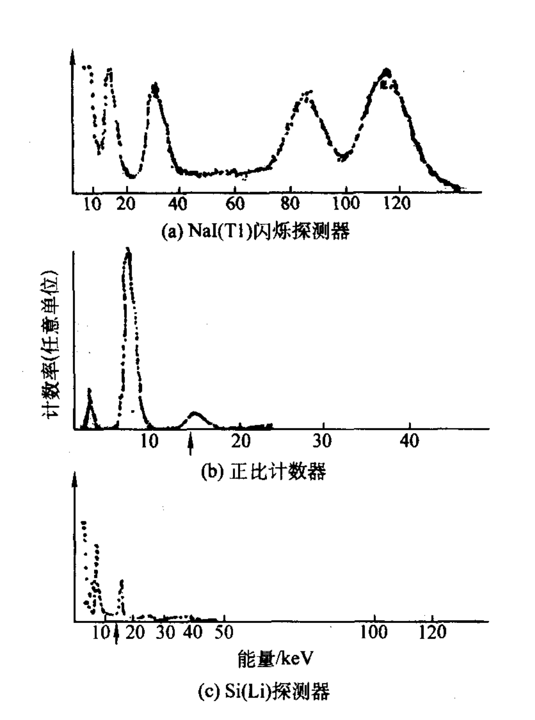


图 11.7-7　三种 γ 射线探测器获得的^{57}Co 脉冲幅度谱

3.3　试制样品

适合于穆斯堡尔实验用的试样制备主要应考虑到两个方面，即共振效应的大小和谱线的加宽效应。一般如果希望观察到明显的共振效应，就要求在试样的单位面积中增加共振原子数，但这样会加厚样品以致使谱线增宽。降低了能谱的分辨率。但试样过薄，共振效应减弱，有时即使增加测量时间也不能得到好的信噪比。通常实验中观察到的谱线宽度可表示为：

$$\begin{aligned}\Gamma_{exp} &= \Gamma_a + \Gamma_s + 0.27\Gamma_{nat}\sigma_0 f_a n_a \\ &\approx 2\Gamma_{nat} + 0.27\Gamma_{nat} T_a\end{aligned} \tag{11.7-6}$$

式中，Γ_a 和 Γ_s 分别表示吸收体和放射源的线宽，并近似等于自然宽度 Γ_{nat}；$T_a = \sigma_0 f_a n_a$ 定义为有效厚度，其中 σ_0 为共振截面，f_a 为吸收体的无反冲分数，n_a 为吸收体每 cm^2 截面中穆斯堡尔核的数目。吸收体样品的质量厚度 d_m 和几何厚度 d_g 可分别表示为

$$d_m = \frac{M_0 T_a}{N_A f_a \sigma_0 \sigma_M} \tag{11.7-7}$$

$$d_g = \frac{M_0 T_a}{N_A f_a \sigma_0 \sigma_M \rho} \tag{11.7-8}$$

式中，σ_M 为穆斯堡尔核在该元素中的天然丰度；ρ 为吸收体的密度；M_0 为吸收体的摩尔质量；N_A 为阿伏伽德罗常量。

表 11.7-3　穆斯堡尔谱学研究中常用探测器性能

探测器	适用能量范围	能量分辨率	效率	最大计数率	使用说明
正比计数器	$E_\gamma < 20$ keV	2 ~ 4 keV（在 14 keV 处）	80%	50 kHz	对高能 γ 射线不灵敏，与闪烁计数器相比有较好的能量分辨率和信噪比
NaI（Tl）闪烁计数器	$E_\gamma > 20$ keV	8 ~ 10 keV（在 60 keV 处）	100%	100 ~ 200 kHz	对较高能量的 γ 射线会产生可观的康普顿散射，故采用薄晶体［0.1 ~ 0.2 mm 的 NaI（Tl）］来降低本底
Si（Li）探测器	< 50 keV	约 400 eV（在 10 keV 处）	100%	10 ~ 40 kHz	效率和分辨率都好于正比计数器和闪烁计数器，但价格昂贵，需在液氮温度下保存和使用



一般认为 $T_a=1$ 是最佳厚度，但在实际工作中为了增加共振效应，厚度增加几倍，也不一定会产生明显的加厚效应，以金属铁为例，^{57}Fe 的 σ_0 取 $2.57\times10^{-18}\ cm^2$，$\sigma_M=2.19\%$，并假定 $f_a=0.5$，当 $T_a=1$ 时，吸收体试样每 cm^2 含铁的原子数为 $n_{Fe}=3.8\times10^{19}$。利用式（11.7-8）可求得铁样品的几何厚度为 4.9 μm，而常规作为速度校正用的金属箔厚取 12.5 或 25 μm，比上述计算值大 3～5 倍，所得的谱线仍呈现为洛伦兹型。

在试样制备中还需要考虑材料中其他元素的非共振吸收因素。通常对于含有重元素的样品，T_a 可取得小些甚至小于 1，而对于轻元素的样品，T_a 可取得大些。一个简单有效的方法，即在测谱前可先观察一下所选定的穆斯堡尔 γ 射线能谱峰的形状，如所观察到的峰已削平，说明该谱线已全部被样品吸收或者散射，可能是样品太厚，即使花很长的时间测谱也得不到清晰的谱线。此时样品要减薄直到峰略有显露，呈圆顶状。一般对于 ^{57}Fe 穆斯堡尔实验，制备样品中的天然铁质量为 5～10 mg/cm^2，即能满足薄吸收体条件，可得到足够大的共振吸收。

实验用的试样形状可以是箔或粉末，对于粉末可以用不含有穆斯堡尔核的轻元素材料（如有机玻璃片，Malar 薄膜）夹着或混合后压制成所需形状的薄片。对于液体样品，有时也可以采用低温冷冻办法进行测量，此时要注意样品在制备安装，低温抽空，直到测量前要保持冷冻状态，以免样品在上述过程中融化，流失。在研究某些生物医学薄膜晶体和化学材料时，若试样中不含有或含有微量的穆斯堡尔原子，则可以用生长吸收或置换方式增加样品中穆斯堡尔原子的丰度，例如 ^{57}Fe 同位素在天然铁中仅含 2.19%。如果用此同位素替代天然铁，则共振吸收可增强几十倍。

在许多实验应用中，试样在低温和高温中的特性测量是非常有用的，这就需要低温冷却或特殊的加热装置，液氮冷阱最低温度可达 77 K，液氦冷阱可达 4.2 K，一种循环氦气制冷系统也是非常有用的，一般低温可达 15 K 左右，可避免昂贵的氦气消耗。高温加热主要采用电热丝加热的方式，炉体可采用石英玻璃或金属制成，温度可调，最高可达 1 000 K左右，此外，试样施加外磁场或高压进行穆斯堡尔谱测量，还可获得更多的有用信息。

3.4　数据处理

通常应根据放射源的强弱，吸收体中包含共振核的比例与特征以及实验所要达到的精度等因素来确定穆斯堡尔数据收集时间的长短。一般等加速型穆斯堡尔谱仪都配有一套多道分析器或具有相应功能的微处理机系统，因而可以自动获取数据并记录在分析器的存储单元中，这些数据可以动态地显示在荧光屏上，也可以通过输出接口永久地记录在磁带、磁盘或其他设施中。

为了求得精确的穆斯堡尔参数以及对一些复杂谱进行正确分析，通常必须用计算机对数据进行拟合计算。穆斯堡尔谱的原始数据是多道分析器计数 $y(x)$ 与道地址 x 的关系，这里的 x（道地址）对应于多普勒扫描速度 v，可以用标准吸收体（金属铁箔）的磁分裂谱进行速度标定（包括每道速度增量和相对零速度位置）。然后根据物理和化学意义进行初始估值，确定吸收峰的个数和它们之间的组合关系，以及每个峰的参数（峰深，宽度和峰位）等。有了这些初始值，计算机的拟合解谱才能正确进行。因此对实验谱的直观分析计算是数据处理过程中的关键步骤，它决定了整个处理过程的合理性，准确性和效率。

穆斯堡尔谱一般可以看成由几条洛伦兹型曲线和一条抛物线本底的叠加，其理论谱线是

$$Y_j(\text{理论})=\sum_{i=1}^{n}\frac{A_i}{1+\left(\dfrac{x-p_i}{B_i}\right)^2}+(E+Fx_j+Gx_i^2)\quad (j=1,2,3,\cdots m)\tag{11.7-9}$$

式中，A_i 为峰深；B_i 为 $\frac{1}{2}$ 半高宽度；p_i 为峰位；E，F，G 分别为抛物线本底的三个参数；x_j 为多道地址；m 为多道总道数；n 为峰的个数。

因而待定参数的数目为 $3n+3$。当 $m=3n+3$ 时，可由最小二乘法拟合谱线

$$\chi^2=\sum_{j=1}^{m}[Y_i(\text{实验})-Y_j(\text{理论})]^2W_j\tag{11.7-10}$$

式中，W_j 为权重因子，一般可取 $W_j=\frac{1}{y_i}$。最小二乘方法要求 χ^2 为最小，一些文献已经介绍了多种算法求解，并编制了各种语言的计算机程序，可选择使用。

4　应用

今天，穆斯堡尔谱学已经发展成为相当成熟的一门学科，并逐步发展成为一门边缘学科，几乎应用到自然科学的所有领域，从核物理到生物和医学，甚至考古学和艺术也因此受益。目前，它的应用领域在不断开拓与深入，充分显示出它有着巨大生命力的前景。由于本卷主要是涉及材料测试方面的应用，我们仅从有关内容作一个概要的介绍。

穆斯堡尔谱学方法作为一种材料结构的测试手段，有着自身的一些独特的优点：首先它具有极高的能量分辨率，对其共振原子所处的状态以及周围环境的微小变化非常灵敏，因此通过穆斯堡尔谱线的特征和变化，可以很好地分析和研究材料的微观结构以及相应的机制；其次，它对探测原子具有选择性，只对穆斯堡尔原子灵敏，因此它能研究多组元复杂材料中特定元素的性质，而且对相应原子处于何种形态没有限制，既可研究具有完整结构的晶体，也适用于研究超细颗粒和非晶态；此外，它作为一种微观探针，相比于其他手段，测量方法要简单得多，不需要真空，不需要保护，对样品没有破坏性。但穆斯堡尔谱学方法也有它的局限性，大多数工作主要限于 ^{57}Fe，^{119}Sn，^{151}Eu 等少数几个穆斯堡尔核的使用；同时它的样品最好是固态，采集数据所花得时间也较长。

目前，穆斯堡尔谱学的应用面很广，并取得了大量令人信服的结果，各个领域虽然使用谱学方法的侧重点不同，但基本分析的参数和理论是相同的。以下仅选择若干较为典型的应用实例予于介绍。

4.1　物相分析

物相鉴别是穆斯堡尔谱分析的基础，也是使用得较多的一个方面，称为“指纹技术”。它是通过处于一种或几种不同晶位的共振原子所对应的穆斯堡尔参数的差异，来区别这些物相，因此它不仅给出这些原子所处的结构状态，而且给出包括原子价态和电子结构等内在的有关信息。

识别铁矿物中各个物相是选矿工艺中的一个重要环节，铁矿石中经常含有菱铁矿 $FeCO_3$ 和赤铁矿 α-Fe_2O_3 两种主要组分。选矿时，需将铁矿石放入高温炉中进行磁化焙烧，使 α-Fe_2O_3 发生还原反应；$FeCO_3$ 则发生分解，氧化反应，产生有磁性的 Fe_3O_4 和 γ-Fe_2O_3。再通过磁选途径将磁性矿物分离出来。穆斯堡尔谱可以帮助确定磁化焙烧条件和判别组分，为提高铁产量提供有价值的基本数据。图 11.7-8 显示了两个不同矿区主要含铁相的穆斯堡尔谱。其中主要组分是磁铁矿 Fe_3O_4，它属反尖晶石结构，有两组六线谱叠加而成，一组为四面体位（A 位）的 Fe^{3+} 离子谱，另一组为八面体位

（B位）中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 离子的谱。由于B晶位中 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 之间有一个迅速的电子的交换，因此只能观察到一组较宽的谱线。

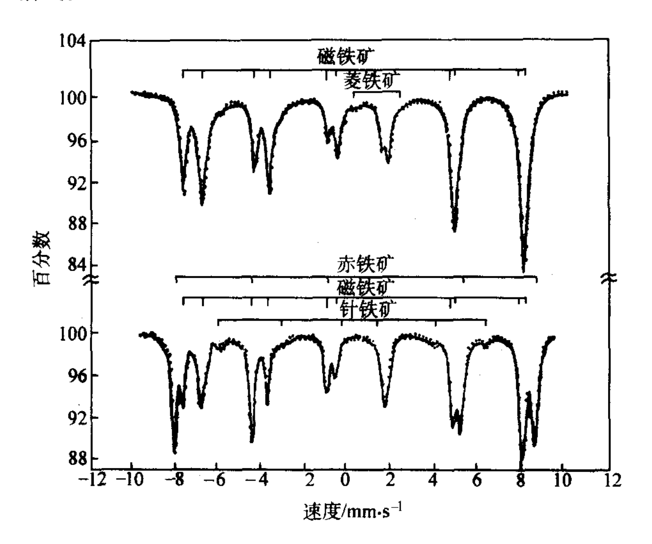


图 11.7-8 明尼苏达矿区磁铁矿和一种印度铁矿的穆斯堡尔谱

赤铁矿 α-Fe_2O_3 属类似刚玉（α-Al_2O_3）的一种密排六方结构，三价铁离子占据八面体晶位，具有反铁磁有序，因此只能观察到一组六线谱。

磁赤铁矿 γ-Fe_2O_3 的结构与 Fe_3O_4 一样是一种尖晶石结构，Fe^{3+} 铁离子分别占据在四面体和八面体位置上，在八面体中存在较多缺位，化学分子式可写成 $Fe_{8/3}\square_{1/3}O_4$，它属于亚铁磁性，由于两组超精细场大小相近，谱线重叠，只有加几个特斯拉（T）的外磁场时，才能区分出两组六线谱。

菱铁矿 $FeCO_3$ 中的铁是二价离子，故具有较大的同质能位移和四极分裂值。

以上几种矿石和一些常见的其他铁的氧化物和氢氧化合物的穆斯堡尔参数可以从表 11.7-4 中查出。

表 11.7-4 常见铁的氧化物和氢氧化物的穆斯堡尔参数

样品	测量温度 T/K	内磁场 H/A·m⁻¹		四级分裂 Δ/mm·s⁻¹	同质异能移① δ/mm·s⁻¹
α-Fe_2O_3	296	41 217		0.42	0.39
	83	43 126		0.35	
γ-Fe_2O_3	295	39 562（A）		0.59	0.20
		39 570（B）		0.72	0.40
	4.2	41 408（A）		0.45	0.42
		41 455（B）		0.98	0.46
Fe_3O_4	300	39 068（A）			
		36 045（B）			
	82	40 660（A）		−0.05	0.37
		42 410	B中 Fe^{3+}	0.50	0.77
		41 058		−0.02	0.59
		37 636	B中 Fe^{2+}	0.95	0.73
		29 759		−2.62	1.2
$Fe_{0.93}O$	297			0.46	0.91
				0.78	0.86

续表 11.7-4

样品	测量温度 T/K	内磁场 H/A·m⁻¹	四级分裂 Δ/mm·s⁻¹	同质异能移① δ/mm·s⁻¹
α-FeOOH	405		0.6	
	291	30 554	−0.15	0.35
	4.2	40 103		
β-FeOOH	80	38 591	0.64	0.38
（小颗粒）	室温		0.62	0.39
γ-FeOOH	室温		0.55	0.30
	4.2	36 602	<0.1②	
δ-FeOOH	80	41 774 (40 182)		
Fe（OH)$_2$	90			
	4.2	15 914		

① 相对于金属铁。② $\Delta = e^2qQ/8\ (1-3\cos^2\theta)$。

上面的例子在判别样品中物相的同时，也可以从相应各组谱线的面积计算出该物相所占的比例。但严格来说还应考虑每种物相的无反冲分数 f 的不同。对于只有两种物相的简单情况，若 A_1 和 A_2 表示两种物相的谱线面积，那么对于薄吸收体来说，峰的面积可表示为

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{N_1 f_1}{N_2 f_2} \tag{11.7-11}$$

式中，N_1 和 N_2 分别表示每单位分子式中组分1和组分2中的共振原子数，如果不是薄吸收体还需加修正因子。利用穆斯堡尔谱作为定量分析的手段，有时可以有很高的精度。一个典型的计算铁在铝和钛中的溶解度，精确度达到摩尔分数为0.001%，这是其他常用的分析方法所不能比拟的。

图 11.7-9 显示了 ^{57}Fe 摩尔分数为 0.019% 的铝箔在室温下的穆斯堡尔谱。谱线由两相组成，α 相由于少量的 Fe 溶于体心立方结构的 Al 中形成，显示为单峰；θ 相，是金属间化合物 Fe_4Al_{13}，由一组单峰和一组四极分裂的双峰组成，由

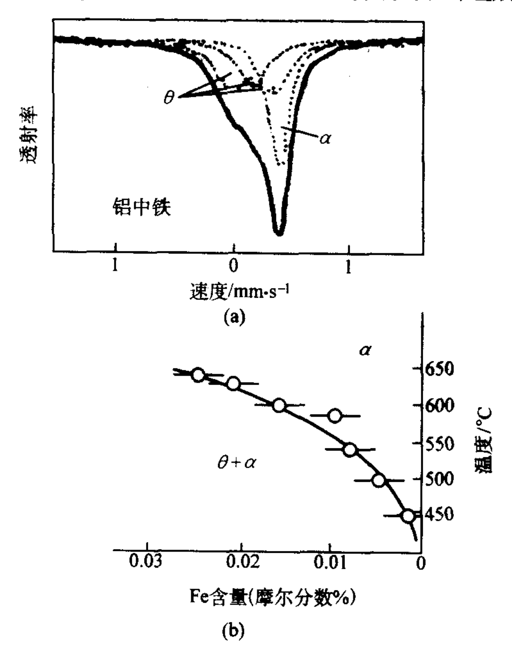


图 11.7-9 (a) 含铁摩尔分数为 0.019% 铝箔的室温穆斯堡尔谱
(b) 实验测到的 Fe 在 Al 中的溶解度

于铁在各种温度下溶解于 Al 的比例不同，两组谱线的面积也将随着退火温度的不同而发生变化，即 α 相和 θ 相的量不同，因此根据相图杠杆原理以及式（11.7-11），可以推得不同温度下 Fe 在 Al 中的溶解度为：

$$C_a = \frac{C_0 C_\theta}{(C_\theta - C_0)\dfrac{A_\theta}{A_a} + C_\theta} \tag{11.7-12}$$

式中，C_0 和 C_θ 分别为原始样品和 θ 相的浓度，C_θ 可以通过选取两组 C_0 值进行测量求得，其结果如图 11.7-9 所示。

4.2 表面技术

穆斯堡尔表面分析技术是一种极为有用的工具，其研究内容可包括：金属和合金的表面腐蚀，氧化，热处理，离子注入，激光处理时表面改性，非晶材料和薄膜的表面磁性，催化和材料表面的固态反应等领域。对于这些研究大致可归纳为两种情况。

① 穆斯堡尔原子以小颗粒或薄膜形式存在，此时表面原子在整个体积原子中占有相当的比例，因而材料的表面信息仍可以通过透射谱获得。②共振原子存在于块状固体的表面，此时采用背散射技术是非常有效的。所谓背散射技术是指穆斯堡尔核共振吸收了 γ 光子后，从基态跃迁到激发态，随后从激发态回到基态时会再次以不同的概率发生 γ 光子或内转核电子，由于后者在 S 电子壳层形成空位，当外层电子填充此空位时，会引起 X 射线光子或俄歇电子的发射，因此，利用背散射探测技术可以测量 γ 射线，X 射线或内转换电子的穆斯堡尔谱。内转换电子穆斯堡尔谱简称CEMS（conversion electron Mössbauer Spectroscopy），它可以反映约 100 nm 深度的材料结构，用 X 射线或 γ 射线背散射谱可以测定 μm 量级深度处的材料结构。此外，根据不同深度发射的内转换电子所测定的电子能量谱，可获得各层材料的结构信息。

图 11.7-10 显示了用内转换电子和 X 射线背散射方法测定 9% Cr 铬钢在 CO_2 气氛中被氧化后的表面穆斯堡尔谱。

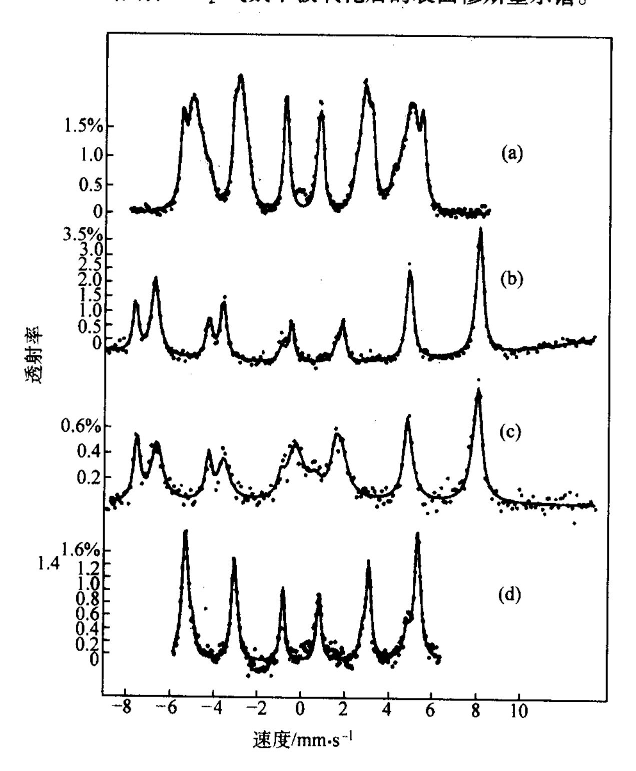


图 11.7-10 9% Cr 铬钢在 CO_2 气氛中被氧化后的表面背散射穆斯堡尔谱

图 a 显示了在 550℃ CO_2 潮湿气氛下，原始材料的铁原子的近邻被 1 或 2 个 Cr 原子替代后的 CEMS 谱。图 b 显示了外层氧化层是 Fe_3O_4 的 CEMS 谱。图 c 是反映深度在 10～20 μm 处，内层 $Fe_{1+x}Cr_{2-x}O_4$ 尖晶石结构的 CXMS 谱，并显示了在八面位的一些铁原子已被 Cr 原子取代。图 d 显示了氧化层底下的内层 CXMS 谱。

近年来随着计算机和磁记录材料的发展，人们对多层膜材料的表面磁性极为关注，尤其是当磁层厚度发生变化，将引起表面磁矩向垂直于膜面方向排列的趋势，这对磁记录材料提高存储密度非常有利。

$[Fe(x Å)/Au(20 Å)]_{80}$ 是利用穆斯堡尔表面技术，研究磁性多层膜表面磁矩趋向的一个典型例子。其中 x 取 5 Å，10 Å 和 20，Au 是生长在[111]方向，铁层形成在以蓝宝石为衬底的表面上，图 11.7-11 显示了该样品在室温下的 CEMS 谱。实验数据可用二组六线谱进行拟合，一组为通常的金属铁谱，超精细场 $H = 33.0$ T，另一组为界面谱 $H = 32$ T，在图中可发现随着铁磁层厚度减少，其中每个支谱的第二和第五峰的面积（强度）相对减少，根据谱线强度与角分布的关系：

$$R = \frac{4\sin^2\theta}{1+\cos^2\theta} \tag{11.7-13}$$

式中，R 表示第 2，5 峰相对于第 3，4 峰的面积比；θ 表示 γ 射线相对于膜面磁矩趋向之间的角度。可以计算出铁层厚度为 20 Å 时，$\theta = 80°$。当厚度减少到 5 Å 时，$\theta = 28°$，说明当铁磁层厚度减少时，原在铁层膜面的磁矩有向垂直膜面方向排列的趋势。

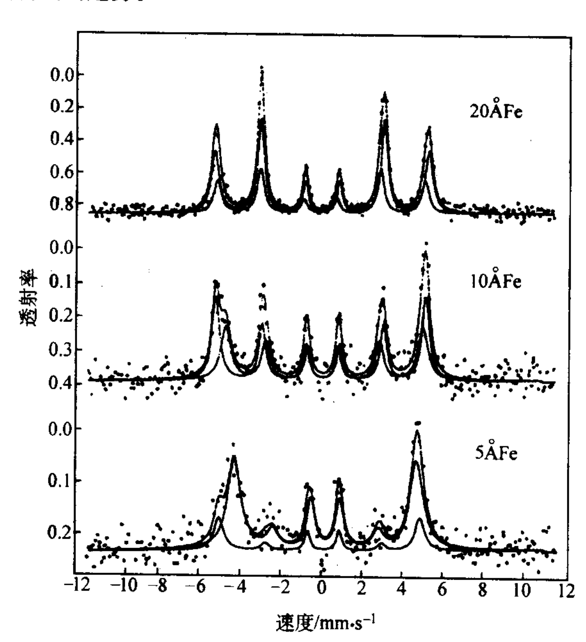


图 11.7-11 室温下 $[Fe(x Å)/Au(20 Å)]_{80}$ 的背散射穆斯堡尔谱

4.3 纳米材料的研究

穆斯堡尔效应发展以来，大量的研究工作表明穆斯堡尔方法已经成为研究材料微结构的重要手段之一，许多与固体物理和材料科学领域相关的新发展，都可找到穆斯堡尔谱学的应用，从非晶态，超晶格，准晶，高温超导，直到近十年发展起来的纳米结构材料。

纳米材料是指由颗粒尺寸为 1～100 nm 的粒子或含有这样尺度的块体，薄膜和丝。纳米材料结构上可包含两个部分：一部分是由处于晶格位置上的原子所组成的晶粒，另一

部分是由晶粒之间的原子组成的界面（如图 11.7-12 所示），由于纳米晶粒的尺寸很小，界面所占的体积分数相当高，因此对材料的性质起着十分重要的作用。

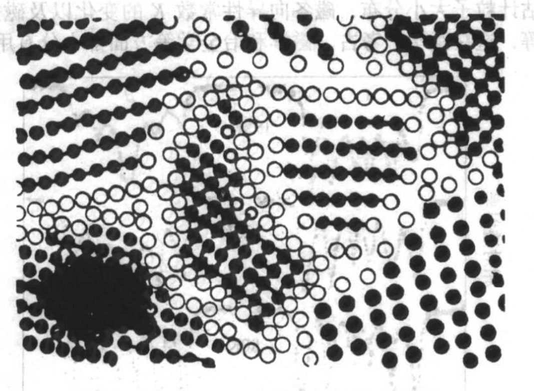


图 11.7-12 一种纳米微晶的结构示意图

穆斯堡尔方法对于研究纳米尺寸的晶粒、薄膜和块体材料的表面和界面性质是一种十分有用的工具，它对材料中原子结构的排列，超精细场分布，磁结构，晶位占据和磁弛豫效应等都能提供有价值的信息。

图 11.7-12 所示的纳米结构材料的模型已经由许多实验方法所证实和修正，包括 X 射线衍射，高分辨电镜，扫描隧道电镜，EXAFS 和穆斯堡尔谱等，图 11.7-13 显示了晶粒尺寸为 6 nm 的金属铁在 77 K 时测得的穆斯堡尔谱。它是由二套磁分裂谱线组成，一套是位于晶格上原子的贡献，与金属铁尖锐的六线谱相同。另一套是加宽的六线谱，属于界面中铁原子的贡献。从低温和室温拟合得到的穆斯堡尔参数见表 11.7-5。

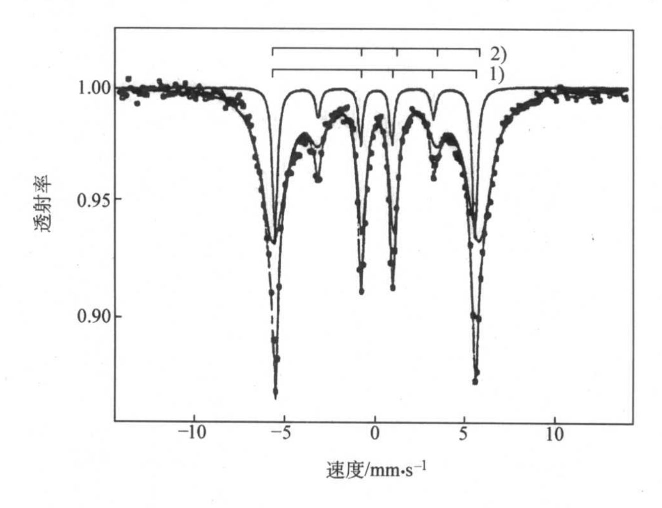


图 11.7-13 77 K 时晶粒为 6 nm 的金属铁的穆斯堡尔谱

表 11.7-5 低温和室温拟合得到的穆斯堡尔参数

温度/K		H/T	ε/mm·s^{-1}	δ/mm·s^{-1}	Γ/mm·s^{-1}	面积率/%
RT	晶粒	33.0	0.00	0.00	0.33	35
	界面	31.8	0.02	0.05	1.50	65
10 K	晶粒	34.4	0.00	0.10	0.32	30
	界面	35.6	0.02	0.15	1.58	70

从谱线面积，界面分量有非零的同质异能移和四极分裂值，以及超精细磁场随温度变化曲线，都显示了纳米材料确实是存在由晶粒与界面组成的两相的结构特征。同时，以后研究发现，原认为是颗粒表面氧化引起 H_{hf}-T 曲线的偏离，如图 11.7-14 曲线 2 凹处的箭头所示，实际上是晶粒与界面相互作用所引起的必然反映。在铁基纳米（例如 Finemet-FeCuNbSiB）微晶材料研究中，利用穆斯堡尔谱可以清楚地显示出纳米晶粒的四组六线谱（相应于不同的 Si 含量）和一组非晶六线谱，如图 11.7-15 所示，可以发现当淬态非晶经过合适退火温度处理，非晶中会生长出 10 ~ 15 nm 的 α-(FeSi)晶粒，并与剩余的非晶部分有恰当的体积分数比时，α-(FeSi)晶粒和剩余非晶相互之间会存在很强的耦合作用，使这种特殊结构的纳米材料具有优异的软磁特性。

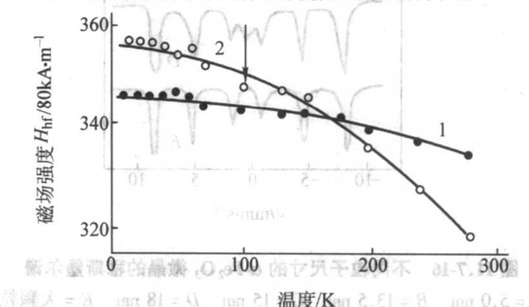


图 11.7-14 超精细磁场随温度变化曲线

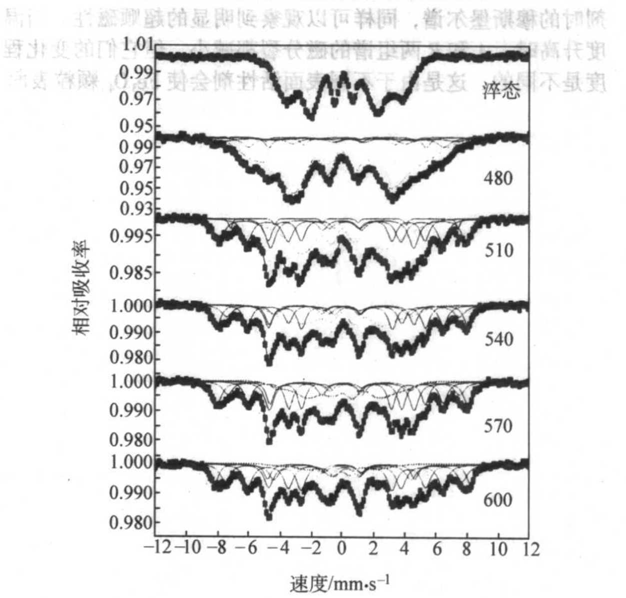


图 11.7-15 纳米微晶 Finemet-FeCuNbSiB 不同温度退火下的穆斯堡尔谱

在研究磁性纳米颗粒材料时，由于晶粒足够小，呈单畴状态，同时不考虑晶粒之间的相互作用，这时会呈现纳米磁粒的超顺磁性。在穆斯堡尔测量中，超顺弛豫时间可以根据式（11.7-14）计算

$$\tau=\tau_0\exp\left(KV/kT\right) \quad (11.7\text{-}14)$$

式中，K 为磁各向异性常数；k 为玻尔兹曼常数；T 为热力学温度；V 为晶粒的体积；τ_0 一般为 $10^{-9}-10^{-11}$ s，如果 τ 与核磁矩拉摩进动时间 τ_L 相比较：当 $\tau>>\tau_L$ 时，可观察到磁分裂的穆斯堡尔谱，当 $\tau<<\tau_L$ 时，只能观察到顺磁谱（单峰或双峰）。而当 $\tau\approx\tau_L$ 时，出现复杂的加宽谱。图 11.7-16 显示了不同平均粒子大小的 α-Fe_2O_3 微晶在室温穆斯堡尔谱。

由图中可清楚地看到，颗粒大时只存在磁分裂谱，随着平均粒子尺寸减小，磁分裂逐渐“崩塌”，代之以超顺磁相的出现。当粒子尺寸小于 10 nm 时，则只剩下一组不对称的四极分裂谱。

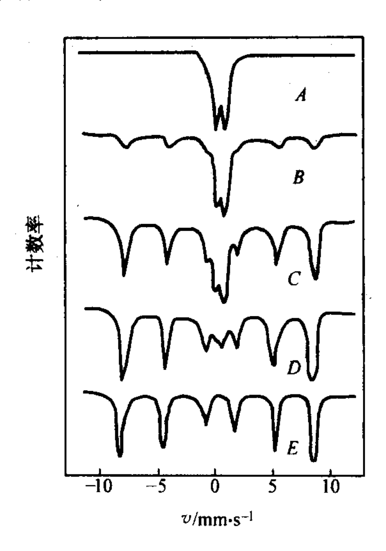


图 11.7-16 不同粒子尺寸的 α-Fe_2O_3 微晶的穆斯堡尔谱

A = 5.0 nm B = 13.5 nm C = 15 nm D = 18 nm E = 大颗粒

图 11.7-17 显示了在 Fe_3O_4 颗粒表面涂有不同表面活性剂时的穆斯堡尔谱，同样可以观察到明显的超顺磁性。当温度升高时，*A* 和 *B* 两组谱的磁分裂都减小，但它们的变化程度是不同的，这是由于不同表面活性剂会使 Fe_3O_4 颗粒表面磁各向异性能常数 *K* 发生不同的变化，因此，即使采用同种粒子制备的磁液，使 *V* 保持不变，但 *KV* 仍会有不同，由此产生不同的弛豫时间。反过来通过超顺磁弛豫的研究，可以估计粒子大小分布，磁各向异性常数 *K* 的变化以及磁矩大小等，这在医学、考古、磁学和冶金学等方面都十分有用。

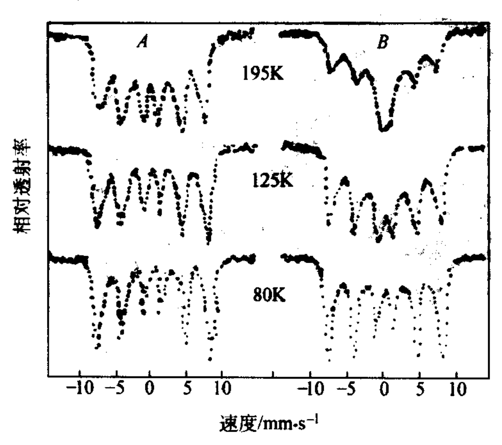


图 11.7-17 两种颗粒制成的磁性液体

A 和 *B* 在不同温度下的穆斯堡尔谱

A—表面活性剂极性端为—COONa

B—表面活性剂极性端为—SO_3Na

编写：杨燮龙（华东师范大学）

赵振杰（华东师范大学）

第 8 章　正电子湮没技术

20 世纪 30 年代，P.A.M.Dirac 在建立相对论量子力学时首先预言了正电子的存在。两年以后，被 C.D.Anderson 在宇宙射线中发现。随之，正电子湮没方法以它可以提供独特的信息和简便的实验过程而在固体物理中得到广泛应用。正电子湮没技术（Positron Annihilation Technique，PAT）是一项较新的核物理技术，它利用正电子在凝聚物质中的湮没辐射带出物质内部的微观结构、电子动量分布及缺陷状态等信息，从而提供了一种非破坏性的研究手段而倍受人们青睐。现在正电子湮没方法已进入固体物理、半导体物理、金属物理、原子物理、表面物理、超导物理、生物学、化学和医学等诸多领域。特别是在材料科学研究中，正电子对微缺陷研究和相变研究正发挥着日益重大的作用。

1　正电子在固体材料中湮没的一般原理

1.1　正电子和正电子源

正电子（e^+）是电子的反粒子。它的静止质量、电量、自旋和电子的相同，但带有单位正电荷。作为基本粒子，正电子和电子同属于轻子。但正电子和电子在一起并不遵守相斥原理，一般 $<\Psi_+(r)|\Psi_-(r)>\neq 0$。宇宙射线中可以发现 e^+，但实验室中所用的 e^+ 主要来源于放射性同位素的衰变。

可辐射正电子的同位素很多，如 ^{64}Cu（半衰期 $T=12.7$ 小时），^{58}Co（$T=71.13$ 天），^{22}Na（$T=2.6$ 年）等，这些都可作为正电子源。基于不同的研究目的和研究对象，可选择相应具有 β^+ 衰变的放射性同位素作为源，如 ^{64}Cu 常用于研究 Cu 和 Cu 合金的费米面，^{90}Nb 常用于研究强磁金属的费米面。但常规的材料分析一般用 ^{22}Na 做正电子源。这主要是因为 ^{22}Na 的半衰期长达 2.6 年，另外，在发射出正电子以后的几个皮秒（10^{-12}）内，^{22}Na 在生成核 ^{22}Ne 退激时还放射出一个能量为 1.28 MeV 的光子，为正电子湮没寿命测量提供了一个起始信号。正电子在样品中湮没后发出的能量为 0.511 MeV的 γ 光子是湮没事件的终止信号。这样，根据起始 γ 量子和两个湮没 γ 量子之间的时间延迟，就能够测量正电子的寿命。通常 ^{22}Na 源制作的过程如下：把 NaCl 水溶液滴在一片抗腐蚀的极薄（每平方厘米几毫克重）而致密的膜如镍箔、Mylar 膜等上，然后将 ^{22}Na 水溶液蒸发干燥后，再覆盖同样的薄膜，四周封接，成为夹心结构，这样就做成了实验室里常用的正电子源。

1.2　自由正电子的湮没

从放射源中发射出来的 e^+ 能量是比较高的，一般在 MeV 量级。当这种高能 e^+ 进入到凝聚态物质中时，它们首先在约为 1 ps 那样很短时间内减速到热能，这是正电子的热化过程。在该过程内，正电子通过电离碰撞、产生等离子体、正电子-电子碰撞、正电子-声子相互作用等损失其能量，最后与基体物质逐渐达到热平衡。热化后，正电子的能量降至热能 kT 量级（k 是玻耳兹曼常数，室温时 $kT\approx 0.0258$ eV），然后以热运动速度在介质中扩散、迁移直到与一个电子相遇。正电子一旦遇到电子，它们就发生相互作用而湮没辐射出 γ 光子，从而携带出材料体内的电子信息。

正电子与电子的湮没辐射是一个相对论性过程，遵循电荷、自旋、能量、动量守恒和选择定则。在 e^+-e^- 湮没过程中根据正电子-电子对的状态，可湮没辐射出单 γ、双 γ、三 γ 甚至多个 γ 光子。因为动量守恒的缘故，单 γ 光子湮没辐射仅当正电子与原子的最内壳层的电子相互作用时才会发生，其相对几率很小，可忽略。当正电子与原子的外壳层电子或自由电子的相对自旋取向反平行时，发生双 γ 光子湮没辐射；相对自旋取向平行时，发生三 γ 光子湮没辐射，三 γ 光子辐射的几率也很小，所以主要的过程是双 γ 湮没过程。

正电子-电子湮没是 e^+-e^- 对的质量转换成电磁能量的相对论质能转化过程。对于 2γ 湮没，量子电动力学证明，当 e^+ 运动速度远低于光速 c 时，单位时间的湮没率 λ（$=1/\tau$）为：

$$\lambda=\pi r_o^2 c n_e^2 \tag{11.8-1}$$

式中，r_o 为经典电子半径；c 为光速；n_e 为正电子周围的电子密度，它与正电子的速度无关。其中，通过测量正电子在各种物质中的湮没寿命 τ，我们就能直接得到正电子所在处的电子密度 n_e 的信息。

正电子的湮没过程遵守能量和动量守恒，如果 e^+-e^- 对的初始动量不为零，因为 e^+-e^- 湮没对有几个到十几个 eV 的能量，在质心坐标系中，每个光子的能量精确地为 $m_o c^2=0.511$ MeV，并且两个光子严格地以 180°夹角向相反方向射出。然而在实验室坐标系中，由于湮没对具有动量 $\boldsymbol{p}$，两个 γ 光子运动的方向将偏离共直线，如图 11.8-1 所示。由于多普勒效应，湮没辐射光子的能量也要与 0.511 MeV 发生偏移，频移为 $\Delta\nu/\nu=V_L/c$（其中 V_L 是湮没对质心的纵向速度，等于 $P_L/2m_o$）。根据能量和动量守恒定律，可以得到偏角 θ 和多普勒能移 ΔE 为：

$$\theta=\frac{P_T}{m_0 c^2},\quad \Delta E=\frac{1}{2}cP_L \tag{11.8-2}$$

式中，P 表示湮没对的动量；角标 L 和 T 分别表示动量的纵向分量和横向分量。由于热化后的正电子的动量几乎为零，由以上两式可以看出 θ 和 ΔE 的大小代表着电子对在湮没前动量大小，而湮没时正电子的动量远小于电子的动量，因此，实验上测量 θ 和 ΔE 就可以反应出物质中电子动量的信息。

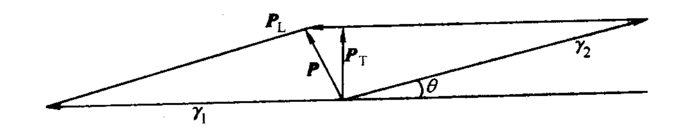


图 11.8-1　2γ 湮没过程中动量守恒的矢量图

1.3　正电子在固体缺陷态的湮没——捕获现象

正电子在完整晶格中往往是自由扩散，直至遇到电子而发生湮没这叫做自由态湮没，其寿命在 100～400 ps 之间；但如果介质中存在空位、微空洞、位错、界面和表面缺陷等正电子陷阱时，由于这些地方原子不存在或原子排列比较疏松，它们的电子密度减小，正电子与离子实的强烈排斥力减少，电子的重新分布在这些地方引起一个负的静电势，因此正电子具有强烈偏聚于这些地方的趋势，即容易被捕获于其中，我们把这种现象称为捕获现象。由于在缺陷处电子密度比较低，正电子在缺陷处的湮没寿命比自由态湮没寿命约长 500 ps 左右。同时，正电子在缺陷处与内层芯电子湮没的概率大大减小，主要与低动量的价电子发生湮没，因此，多普

勒展宽谱变窄。目前已有较完善的正电子捕获理论，其中应用最广的是正电子湮没的“二态”捕获模型。

正电子除了直接与电子发生湮没外，还可以与电子形成类似于氢原子的束缚态——正电子素（Positronium，即 Ps）。它的能级为氢原子的一半，结合能为 - 6.8 eV，原子半径为氢原子半径的两倍（$2a_o$），可视为一种电中性体系。根据其自旋，Ps 可分为：仲-正电子素（Para-Positronium，即 p-Ps）和正-正电子素（Ortho-Positronium，即 o-Ps）；p-Ps 的自旋与正电子自旋方向相反，o-Ps 自旋与正电子自旋方向相同。一般，正电子素湮没的寿命比自由湮没和捕获湮没长 4～7 个数量级。

2 正电子实验方法

如上所述，正电子进入介质后通过与电子、离子的非弹性散射等过程，很快热化而失去其几乎全部动能，并与介质中的电子湮没，辐射出 γ 光子，该 γ 光子带出的信息基本上决定于湮没前电子的状态。正电子湮没各种测量仪器所进行的测量均是探测 γ 光子，γ 光子信号所累计的谱线与试样中的电子状态和组织结构相关。依据测量两个 γ 光子信息的不同，正电子湮没实验方法有如下三种：正电子湮没寿命谱、湮没 γ 射线多普勒展宽能谱和正电子 2γ 湮没角关联谱。图 11.8-2 为三种湮没实验方法的测量示意图，其中测量起始和终止 γ 光子之间的时间间隔 Δt 为正电子湮没寿命谱测量，测量湮没 γ 光子的多普勒能移为多普勒展宽能谱测量，测量两个湮没 γ 光子之间的角度分布为角关联测量。

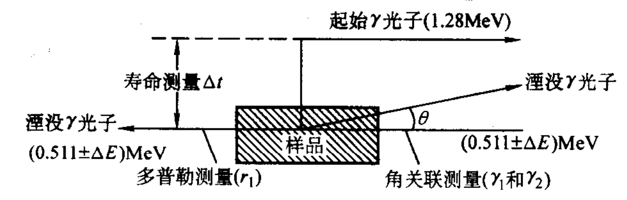


图 11.8-2 三种实验方法测量示意图

2.1 正电子湮没寿命谱测量与捕获模型

图 11.8-3 是一种新型的快-快符合寿命谱仪装置示意图。把^{22}Na 源用两块厚度、大小相同的样品夹起来，整体放在两个探头之间夹好，使其和闪烁体、光电倍增管共直线。探头由塑料闪烁体和光电倍增管组成，湮没起始信号（1.28 MeVγ 光子）和终止信号（0.511 MeVγ 光子）。在探头中会产生不同高度的电脉冲。使起始道中甄别器的能量窗口调节在只接受起始 γ 光子所产生的脉冲，终止道中甄别器的能量窗口调节在只接受终止信号 γ 光子所产生的脉冲。该两个时间信号被每个甄别器同时分成两部分，一部分进入符合电路，以尽量保证起始、终止道中两个脉冲反映同一湮没事件。另一部

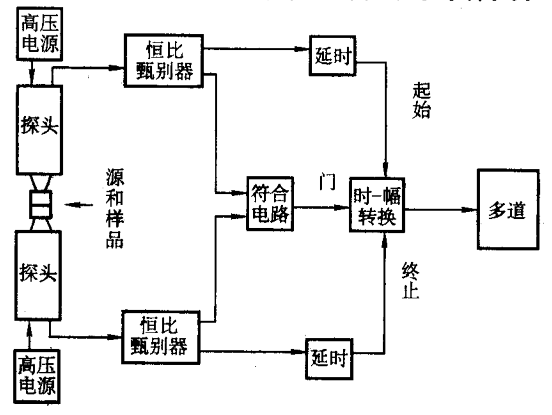


图 11.8-3 快-快符合寿命谱仪示意图

分经适当延时进入时间—脉冲幅度转换器，输出一个逻辑脉冲，其幅度正比于起始、终止两个脉冲的时间差也即正电子产生和湮没之间的时间间隔，在多道分析器中再将不同高度的脉冲分别计入不同的道进行分析，测量到足够多的湮没事件后，就可以得到一个典型的正电子寿命谱曲线。

在对正电子缺陷态的寿命谱研究中，实测的寿命谱曲线经源修正和扣除本底的影响后通常是几个指数衰减函数的迭加。在两衰变函数修正下，模型函数为正电子数对正电子湮没时间的导数，即

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N_0\left[\frac{I_1}{\tau_1}e^{-t/\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}e^{-t/\tau_2}\right] \quad (11.8\text{-}3)$$

式中，N_0 为正电子对整个时间的积分，也就是指整个谱测量中所包含的总正电子数目；τ_1 和 τ_2 为正电子的两个寿命成分；I_1 和 I_2 分别为两个寿命所对应的强度。

按照二态捕获模型，正电子在材料中仅处在两种不同的状态，即：自由态和捕获态。设在任一时刻 t，在正电子处于这两种状态的几率分别为 n_f 和 n_d，并各自以湮没率 λ_f 和 λ_d 做指数衰减，则正电子处于自由态和捕获态的相应的寿命为 $\tau_f = 1/\lambda_f$，$\tau_d = 1/\lambda_d$。

这样，自由态和捕获态上正电子浓度随时间变化的动力学方程为：

$$\begin{cases}\dfrac{dn_f(t)}{dt} = -\lambda_f n_f(t) - \kappa n_f(t) + \gamma n_d(t)\\ \dfrac{dn_d(t)}{dt} = -\lambda_d n_d(t) + \kappa n_f(t) - \gamma n_d(t)\end{cases} \quad (11.8\text{-}4)$$

式中，κ 为缺陷对正电子的捕获率；γ 为正电子从捕获态到自由态的逃逸率。

通常假设：

$$\kappa = \mu c_d \quad (11.8\text{-}5)$$

式中，μ 为缺陷对正电子的比捕获率；c_d 为缺陷浓度。

任一时刻每单位时间发生湮没的正电子数为两个态上湮没掉的正电子数之和：

$$\begin{aligned}S(t) &= \lambda_f n_f + \lambda_d n_d\\ &= I_1 e^{-t/\tau_1} + I_2 e^{-t/\tau_2}\end{aligned} \quad (11.8\text{-}6)$$

从中可以看出，实验测得的正电子湮没寿命谱可以看作是由两个独立的寿命成分 τ_1 和 τ_2 的叠加，两个寿命成分各自具有的相对强度 I_1 和 I_2，为实验上可测量的量。

这个模型很容易推广到三态捕获模型或者更复杂的情形，例如包括多种缺陷或者热逃逸的情形。三态捕获模型是指正电子在样品中可以处在三种不同的状态，第一种是自由态，第二、第三是两种缺陷大小和性质不同的捕获态，这样，由三个动力学方程求解的结果，可得出 τ_1，τ_2，τ_3 等三个相互独立的寿命成分，其相对强度分别对应于 I_1，I_2，I_3。照此推理，具有 N 态捕获的材料，其理想寿命谱可看作是 N 个指数衰减成分的迭加，即

$$S(t) = \sum_{i=1}^{N} I_i e^{-t/\tau_i} \quad (11.8\text{-}7)$$

2.2 湮没 γ 射线多普勒展宽能谱

近年来，由于 Ge（Li）和高纯 Ge 探测器分辨率的改进，在正电子湮没研究中，湮没辐射多普勒展宽方法越来越得到广泛的应用。正电子湮没多普勒展宽能谱仪是测定湮没辐射的 γ 光子能量相对于 0.511 MeV 的偏离，主要由 Ge（Li）探头或高纯 Ge 探测器、放大器和多道分析器三部分组成。图 11.8-4 表示出了该谱仪的原理方块图。探测器通常是高分辨率的 Ge（Li）和高纯 Ge 探测器。试样-正电子源-试样辐射出



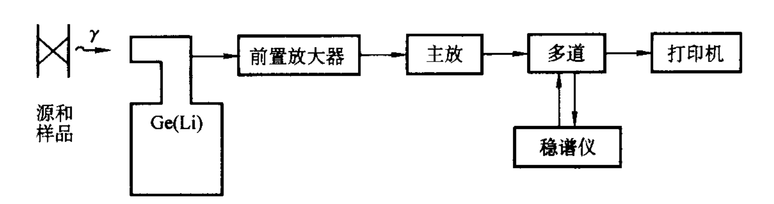


图 11.8-4 多普勒展宽能谱仪方框图

的偏离于 0.511 MeV 不同能量的 γ 光子在探测器中产生不同能量的电脉冲，经放大器、模拟-数字转换器 ADC，送到数据采集处理器进行记录和分析。正电子湮没多普勒展宽能谱仪最大的优点是收集数据迅捷，累计一条理想的谱线仅需十多分钟甚至几分钟。

如图 11.8-2 所示，在实验室坐标系中，根据动量和能量守恒可计算出湮没时两个 γ 光子的能量表达式为：

$$E_{\gamma_1,\gamma_2}=m_0c^2+\frac{E_B}{2}\pm\frac{CP_z}{2} \tag{11.8-8}$$

式中，m_0c^2 为电子静止质量的能量；E_B 为 e^+-e^- 对总能量（动能与势能之和）；P_z 为沿观察方向的动量分布；$CP_Z/2$ 为多普勒展宽项，此即为多普勒效应。考虑实验过程中由于在 x 方向和 y 方向所有的动量分量都可以接收，而探头能接收电子在 z 方向动量变化所产生的不同能量的湮没光子，则辐射谱的能量分布可表达为

$$W(E)=\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\rho(P_x,P_y,P_z)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y \tag{11.8-9}$$

式中，$\rho(P_x,P_y,P_z)$电子的动量密度。如果动量分布是各向同性的，则上式可写为：

$$W(E)=2\int_{P_z}^{\infty}P\rho(P)\mathrm{d}p \tag{11.8-10}$$

式中，$P^2=P_x^2+P_y^2+P_z^2$ (11.8-11)

动量分布为：$N(P)=4\pi P^2\rho(P)$ (11.8-12)

在金属中，整个多普勒曲线是由与价电子湮没的倒抛物线和与芯电子湮没的高斯分布两部分组成的。根据实测曲线，可算出倒抛物线的底宽 E_D，则费米能 E_f 可由下式求得

$$E_f=E_D^2/2m_0c^2 \tag{11.8-13}$$

当正电子被缺陷捕获以后，正电子接触高动量的芯电子的机会少了，于是高斯分布的贡献减小，而抛物线成分的贡献增大，可以预料到多普勒能移会变小，而总面积归一化后的多普勒曲线会变窄，见图 11.8-5。为了定量地描述这些变化，实验中通常采用所谓“线型参数”的数据处理方式对角关联曲线进行分析。按图 11.8-5 所示，设图中曲线下的总面积为 Δ，人为地适当定义曲线的峰和两翼部位的面积 A、B 和 C，则峰高参数 S 和 H，翼参数 W 可分别定义为：

$$\begin{cases}S=\dfrac{A}{B+C}\\ H=\dfrac{A}{\Delta}\\ W=\dfrac{B+C}{\Delta}\end{cases} \tag{11.8-14}$$

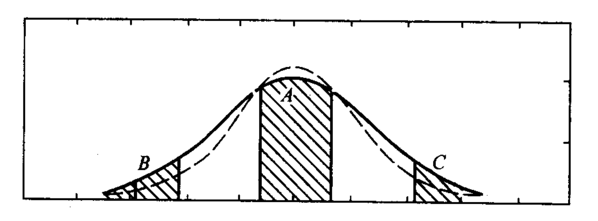


图 11.8-5 角关联展宽曲线中线型参数分析图
（虚线代表样品中缺陷增多后的展宽曲线）

显然，缺陷增多会造成线型参数随之相应发生变化。

2.3 正电子 2γ 湮没角关联谱

虽然正电子湮没多普勒展宽谱原则上能给出电子动量分布的信息，但是由于多普勒展宽能谱的分辨率低于角分布，很难用去卷积解谱的方式得到精确的电子动量信息。因此，要精确分析电子结构仍非角关联测量莫属。角关联测量通常是通过测量湮没光子在不同偏离角的分布来揭示介质中的电子动量分布的。因此，凡对介质的电子动量分布有影响的微观变化可以通过角关联测量来揭示。角关联测量有一维和二维两种形式。

图 11.8-6 是一维长狭缝几何角关联装置原理方框图。正电子源-试样的放置如图所示，在正电子源-试样附近有铅屏蔽用于安全防护。探测器附近的平行光管也称准直器，其缝宽决定角关联装置的角度分辨率，一般使角度分辨率小于 1 mrad。探测器可用普通的 NaI 闪烁计数器，其中一个为固定（左），另一个（右）可自由移动，以记录不同 θ 角度的符合计数率，单道分析器的能量窗口调节在只接收 0.511 MeV 的 γ 光子，符合单元的作用是仅当两边探测器接收到同一湮没事件才有信号输入到数据采集和处理系统。由于湮没对的动量远小于湮没光子的动量，通常 θ 非常小（$\theta<1°$），为了保证高分辨率和高计数率，探测器与正电子源—试样之间的距离很长，达数米，还必须使用比寿命谱、展宽能谱测定所用的要高很多的强正电子源（50 mCi ~ 1Ci）。

这种长缝几何角关联装置既不能区分 y 方向的角度偏离，也不能区分 x 方向的多谱勒能移，有关 p_x 和 p_y 的全部信息都丢掉了，因此符合记数率为：

$$N(p_z)=A\int_{-\infty}^{+\infty}\rho(p_x,p_y,p_z)\mathrm{d}p_x\mathrm{d}p_y \tag{11.8-15}$$

式中，A 为常数；$p_z=m_0c\theta_z$，$p_y=m_0c\theta_y$；θ_y 和 θ_z 为偏角在 y 方向和 z 方向的投影。

作为一个例子，图 11.8-7 给出了退火铜和铝的一维角关联曲线，由于对称，图上仅给出角度为正的一半。对于自由电子气模型来说，比如一些纯金属的传导电子即可作为自由电子气来处理，这时具有球形费米面，在温度不太高时积分范围限于球内，如图 11.8-8 所示。则在一维情况下，纯金属中和自由电子湮没的计数率应是：

$$\begin{cases}N(\theta)=N_0\left[1-\left(\dfrac{\theta_Z}{\theta_F}\right)^2\right] & \theta_Z\leqslant\theta_F\\ N(0)=0 & \theta_Z\geqslant\theta_F\end{cases} \tag{11.8-16}$$

式中，$\theta_Z=\dfrac{hk_F}{m_0c}$相应于电子气的费米波数。从该式可以一目了然看出角关联曲线由两个基本部分组成——倒抛物线 + 高斯曲线。倒抛物线部分是来自于正电子与价电子的湮没辐射，较宽的高斯线型部分是由于正电子与动量数值较高的原于实电子湮没辐射，价电子的动量分布在费米面截断，相应的动量数值 $\theta_z m_0 c$ 可由两个曲线的交点直接求出。

长光缝几何中固有的两重积分造成了信息的相当大的损失。利用点探测器或多个探测器组成的方阵代替原来的长缝，则可以同时获得 y 方向和 z 方向的动量信息，从而可得到两维的角分布：

图 11.8-6 一维长狭缝几何角关联装置原理方框图及实验曲线

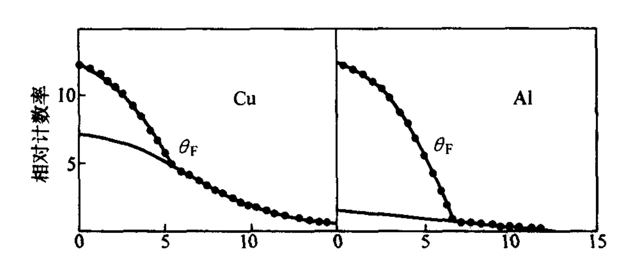


图 11.8-7 金属铝和铜典型的角关联曲线，抛物线部分是由价电子湮没造成，高斯部分由芯电子湮没造成

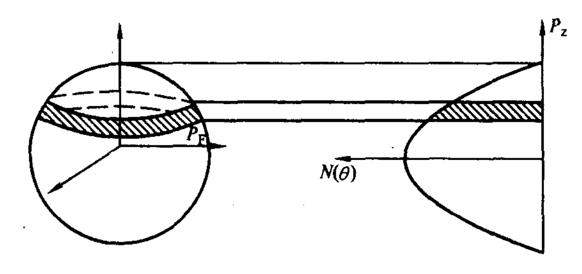


图 11.8-8 自由电子气湮没所对应的一维角关联曲线

$$N(p_y,p_z)=[\rho(P)dp_x]R(p_y,p_z) \qquad (11.8\text{-}17)$$

式中，ρ（P）为双光子动量分布。它是本征谱与仪器分辨函数 R（p_y，p_z）的卷积［一般的分辨率在 0.1～0.7 mrad（1 mrad = 0.137 a.u.）之间，实验结果不再是一条曲线而是一个立体的曲面。二维角关联方法可以测量金属和合金中各向异性的三维动量分布。

在正电子湮没寿命谱仪、多普勒展宽能谱仪和角关联装置的基础上，以后还发展了正电子湮没寿命谱——角分布关联谱仪，正电子湮没寿命谱——多普勒展宽能谱关联谱仪。可对湮没事件进行更准确、详细的分析。

2.4 慢正电子谱测量

上述三种 e^+ 实验谱仪装置使用的正电子源放出的 e^+ 具有 MeV 量级的动能，其注入深度约为几百微米，主要与材料比较深处的 e^- 发生湮没，不能用于样品的表面或者表层性质研究，所以一种新的技术——慢 e^+ 湮没谱仪应运而生。这种能量很低且可调的慢 e^+ 束的引入给 e^+ 研究领域带来一场革命，为研究固体表面、测量低能散射截面及获得电子偶素（一种由 e^+-e^- 组成的束缚态）等原子物理方面的各种效应提供了很好的机会。

在慢 e^+ 实验中使用的慢 e^+ 是将快 e^+（能量为 MeV 量级）慢化后得到的，这个 e^+ 慢化过程通常由三种可能的方法获得。第一种方法是和加速器提高能量相反的方法。第二种可能的方法是利用能量分析器筛选出某一窄宽度的特定能量的 e^+。第三种是利用 e^+ 负功函数的方法，某些金属和单晶具有负的正电子功函数，放射源放出的高能 e^+ 打入这些材料（在正电子湮没谱学中称为慢化体）后在其中热化，然后就会有部分能量范围很窄的 eV 量级的低能 e^+ 放射出来，再通过电场磁场聚焦注入样品，使注入深度在 0～几十微米之间并与其中的 e^- 发生湮没，这样由低能 e^+ 湮没辐射出的 γ 光子所携带出的信息只反映样品表层的信息。慢 e^+ 湮没谱仪的基本框架仍是以上述三种谱仪为基础，只不过多了一套 e^+ 慢化装置，此处不再给出原理图。

新近发展正电子湮没技术还有低能正电子衍射、正电子湮没致俄歇电子谱、正电子能量损失谱、反射型高能正电子衍射、正电子显微镜、正电子再发射显微镜等，A. H. Weiss 等的工作表明他们已经能够用正电子湮没致俄歇电子谱，以极端高的灵敏度研究表面最外原子层。

3 正电子湮没方法在固体材料研究中的应用

正电子湮没方法的研究范围极其广泛。几乎包括一切形态的凝聚态物质比如金属、离子化合物、共价绝缘体化合物、半导体和高分子化合物等以及固体单晶、多晶、非晶态和液晶都可以用此方法来研究。研究课题涉及到在物理学中用于研究固体的电子动量密度、费米面，检验量子电动力学（QED），用于弱相互作用研究；在材料科学中的研究应用更为广泛，其中最有成效之处是对对材料微观缺陷的研究，正电子湮没方法不仅可以分辨缺陷的类型，而且可以探测出缺陷的浓度，有时还可以分辨出缺陷的电荷态。在众多的文献中，仅略举几个比较典型的应用实例，重点是在金属、半导体、金属氧化物和聚合物材料中的应用。

3.1 金属和合金中电子结构和微缺陷的研究

金属和合金的电子结构对材料的比热容、磁导率、电导、和相变等物理性质有着密切的关系，特别是对合金相稳定性具有无可置疑的作用。几乎所有的简单金属和大多数二元合金都用正电子湮没做过研究。其中利用正电子湮没研究电子结构课题中值得提出的是对过渡族金属的研究。过渡金属的费米能级不是高出而是贯穿 d 能带，造成复杂的费米面拓扑。正电子湮没对过渡金属的直接研究是测量湮没辐射角关联。Berkoo和Mijnarends曾详细讨论过大量过渡金属的一维角关联结果。两维的角分布如式（11.8-17），其中，ρ（P）是根据独立粒子模型用正电子和电子波函数以及标准的能带结构方法计算出来的。但因为忽略了正电子－电子多体关联，有些情况下独立粒子模型计算的结果和实验值有差别。这时需要借助于一个多体增强因子 ε（P）加到独立粒子理论上，用它乘以由独立粒子模型算出的 ρ（P），就可以得到与动量有关的偏湮没率 $\Gamma^{2r}(p)$。增强因子 ε（P）对于芯电子和价电子，对于第一和较高的布里渊区又可能是不同



的，为解释 Cu 中的增强效应P.E.Mijnarends等和M.Sob为 $E(k)$ 态提出了一个增强因子 $\varepsilon(P)$ 能量相关的公式，后来，A.K.Singh 等在该公式中引进了一个 γ^3 项并考虑了 s、p，d 态的分系数：

$$\varepsilon(\gamma)=a_{10}+a_{11}\gamma+a_{12}\gamma^2+a_{13}\gamma^3 \qquad (11.8\text{-}18)$$

式中，$\gamma=\dfrac{E-E_{\rm bot}}{E_{\rm F}-E_{\rm bot}}$。当 $E_{\rm bot}$是在 $k=0$ 的最低能带能量时这些修改是很重要的，因为 γ^3 项可以根据 s、p、d 态的特征较好地描述费米能附近的增强。1987 年M.Matsuoto和S.Wakoh也提出了一个相仿的用两类增强唯象近似的假设。T.Jarlborg等和S.Daniuk等还提出局部密度近似的理论框架。上述各种计算都已经和实测的两维角关联曲线进行了比较，最直接的方法是把两维角分布与 $N(P_y, P_z)$ 进行比较，它可以很好地认识传导电子和芯电子增强本质。另一种方法是用Lock-Crisp-West折叠法，它对得到费米面的拓朴和尺寸方面有价值的信息是非常有用的，而不必担心波函数。Lock-Crisp-West折叠法已经广泛的应用到过渡族金属。最近几年，又出现了第三种方法，即从两维的角关联曲线重构三维动量分布。至今，已经报告的结果中，关于 h、c、p 金属的不多，但有关 V、Nb 和铁磁 Fe、Ni 的研究很多。这些研究的主要结论是：用独立粒子模型执行的能带结构计算为费米面对 $\rho(P)$ 和两维角关联影响的研究提供了很好的框架，对过渡金属中正电子和电子关联的认识提供了最关键的信息。

正电子对金属中的缺陷特别敏感，完整晶格中的任何偏离都会干扰它。正电子湮没特别适合其他技术不敏感或无能为力的原子尺寸量级的缺陷；可给出定量和半定量的结果；可研究缺陷扩散迁移的机制。正电子湮没分析金属中缺陷的物理图像叙述如下。金属由自由电子和带束缚电子（芯电子）的原子实组成。按照自由电子气模型，金属可处理成由荷正电子的原子实涂抹的不动而又均匀分布的正电荷背底、电子能够很自由地在其中移动的一种凝胶。正电子波函数模的平方在该凝胶中处处相等，即电子是均匀地分布。在理想的金属中，正电子射入后分布就集中在原子之间的空隙里，和这些自由电子相互作用而湮没辐射出光子，它在各处的湮没概率相等，称为自由湮没。试样中自由电子浓度高，正电子平均寿命短，反之，寿命长。当金属晶格某一处出现缺损，即正电荷背底某一处产生负电性，由于库仑力的作用，电子在该处被排斥，空位处电子密度降低，电子波函数模的平方减小，电子能量降低。倘若正电子射入该试样，由于正电子荷正电，空位荷负电，空位对正电子有一个吸引势，而且证明正电子在金属空位中的结合能比它的热运动能大得多，逃逸概率很小，所以正电子被吸引到空位并被空位捕获，此时的湮没称捕获态湮没。如果空位浓度很高，射入试样的正电子全部被空位捕获，称饱和捕获。另外，当正电子被捕获到空位后，由于该局部区域电子密度比完整晶格的低，被捕获的正电子与外壳层电子作用概率减少，从而，相对于自由湮没寿命，捕获态的正电子寿命变长；同时，由于空位区域电子能量低，相对于自由湮没而言，此时湮没辐射出的 γ 射线能量变小，导致了正电子湮没多普勒展宽能谱和角关联曲线变窄，如图 11.8-6 中含有缺陷形变试样的展宽能谱较窄，使多普勒展宽能谱线型参数（如 S、H 参数）和角关联曲线峰顶计数率增大。因此只要从测出的正电子湮没谱线中分析出正电子寿命变长，或展宽能谱和角分布曲线的线型参数增大，就表明试样中可能含有某种缺陷，尤其用正电子寿命谱分析，相当方便和直观，不同类型的缺陷具有不同的电子结构，都有自己的本征正电子寿命，测出寿命谱后，原则上可以从解谱得到与各种缺陷相应的寿命值及相对强度，从而可分析出试样中缺陷的类型、尺寸及它们的相对浓度。

3.2 半导体中的应用

缺陷对半导体材料起着至关重要的作用，影响着半导体电学和光学特性。早期对半导体的研究集中在硅、锗等元素半导体。近十多年来，随着化合物半导体的发展，正电子湮没在半导体中的应用也迅速深入到化合物半导体，如 GaAs、GaP、InP、InAs 等Ⅲ～Ⅴ族化合物半导体，以及某些Ⅱ～Ⅵ族化合物半导体（如 CdTe）。化合物半导体中的原生缺陷浓度常超过残余杂质浓度 1～2 个数量级。因此鉴定和表征半导体特别是化合物半导体中的缺陷在理论和应用两方面均有十分重要的意义。研究的问题涉及到很多方面，如掺杂类型及掺杂量对半导体微观结构的影响，半导体在不同温度下其微观结构的变化，辐照和形变等外部因素对半导体微观结构的影响，化合物半导体的生长缺陷与生长方法、生长温度及其他生长条件的关系。

3.3 金属氧化物中的应用

与金属相比，金属氧化物具有较为复杂的结构，因此比金属含有更多的缺陷，以即有更多的正电子陷阱。以新型氧化物高温超导材料为例，利用正电子直接测定高温超导体的费米面、研究电荷密度分布及其温度关系乃至局域电荷转移等方面均取得重要进展。特别重要的是对缺陷特性的研究，高温超导材料的重要特点之一就是存在结构缺陷，它们对超导特性有强烈影响，正电子对空位型缺陷极为敏感，可以得到固体中缺陷尺寸、组态、浓度等独一无二的信息，而且可做无损和原位测量。正电子湮没对高温超导体的研究已经得到一些很有意义的结果，例如对不同氧含量的 YBaCuO 样品的正电子实验表明：随着氧含量的减少，正电子在样品中逐步地由非局域化变成了局域化，这揭示了 Cu—O 链在向无序状态变化，氧空位的无序排列是正电子局域化的原因。

3.4 聚合物材料中的应用

在聚合物材料中正电子湮没研究较多的是高分子聚合物，如聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚四氟乙烯等。在大多数聚合物中可以形成正电子素 Ps，利用正电子研究聚合物的目的是根据 Ps 对自由体积的敏感性来获得聚合物的玻璃态转变、相变、结晶度、聚合度等性质以及电磁场、压力、辐照等对聚合物微观结构的影响。聚合物材料中的 o-Ps 寿命是温度的函数，其变化与材料密度的变化有关，密度下降在分子中产生更多的自由体积，使得 Ps 和周围材料电子的交迭减小，从而减小了 o-Ps 撞击湮没率。根据“自由体积模型”，可把 o-Ps 寿命和材料中平均自由体积联系起来。由正电子寿命测量可以确定出材料的空位形成能，随着温度增加，o-Ps 寿命呈 S 形变化，详细的研究已经表明这种变化与“捕获模型”相一致，通过合理假设后可推出空位形成能。

编写：槽桂新（上海大学）
张金仓（上海大学）



参考文献

1 冯端等. 金属物理学：第三卷，金属力学性质. 北京：科学出版社，1999

2 Miller M K, Cerezo A, Hetherington M G et al. Atom Probe Field Ion Microscopy. Oxford: Oxford Science Publications, Clarendon Press, 1996

3 陈世朴，王永瑞. 金属电子显微分析. 北京：机械工业出版社，1992

4 Blavette D, Deconnihout B, Bostel A et al. Tomographic Atom Probe. A Quantitative Three - Dimensional Nanoanalytical Instrument on an Atomic Scale. Rev. Scient. Instrum., 1993, 64: 2911

5 Wilde J, Cerezo A and Smith G D W. Three - Dimensional Atomic - Scale Mapping ofa Cottrell Atmosphere around a Dislocation in Iron. Scripta Mater., 2000, 43: 39 ~ 48

6 Cadel E, Fraczhiewicz A and Blavette D. Atomic Scale Observation of CottrellAtmosphere in B - Doped FeAl (B2) by 3D Atom Probe Field Ion Microscopy. Materials Science and Engineering A, 2001, 309 - 310: 32 ~ 37

7 朱逢吾，职任涛，张瑗. 原子探针的发展及其对金属内界面的研究. 物理，1999, 28 (10): 624 ~ 629

8 周邦新. 三维原子探针——从探测逐个原子来研究材料的分析仪器. 自然杂志，2005, 27 (3): 125 ~ 129

9 Menand A, Deconnihout B., Cadlee, et al. Atom Probe Investigations of Fine Scale Features in Intermetallics. Micron., 2001, 32: 721 ~ 729

10 Setok, Larson D J, Warren P J et al. Grain Boundary Segregation in Boron Added Interstitial Free Steels Studied by 3 - Dimensional Atom Probe. Scripta Mater., 1999, 40: 1029 ~ 1034

11 Hono K. Nanoscale Microstructural Analysis of Metallic Materials by Atom Probe Field Iion Microscopy. Progress in Materials Science, 2002, 47: 621 ~ 729

12 Reich L, Murayama M and Hono K. Evolution of Ω Phase in an Al - Cu - Mg - Ag Alloy - a Three Atom Probe Study. Acta Mater., 1998, 46: 6053 ~ 6062

13 Murayama M and Hono K. Pre - Precipitation Clusters and Precipitation Process in Al - Mg - Si Alloy. Acta Mater., 1999, 47: 1537 ~ 1548

14 Maloney K, Hono K, Polmear I J, et al. The Efects of a Trace Addition of Silver upon Elevated Temperature Aging of an AL - Zn - Mg Alloy. Micron., 2001, 32: 741 ~ 747

15 Larson D J, Petford-Long A K, Ma Y Q, et al. Information Storage Materials: Nanoscale Characterization by Three-Dimensional Atom Probe Analysis. Acta Mater., 2004, 52: 2847 ~ 2862

16 (德) U·贡泽尔等著. 穆斯堡尔谱学. 徐英庭等译. 北京：科技出版社，1979

17 夏元复，叶纯灏，张建. 穆斯堡尔效应及其应用，北京：原子能出版社，1984

18 夏元复，刘荣川. 穆斯堡尔谱学常用数据手册. 南京：江苏科学技术出版社，1990

19 P. 豪托贾维 主编. 正电子湮没技术. 何元金，郁伟中翻译. 北京：科学出版社，1983

20 郁伟中. 正电子物理及其应用. 北京：科学出版社，2003

21 Brandt, W., S. Berko and W. W. Walker. Positronium Decay in Molecular Substances. Phys. Rev., 1960, 120 (4): 1289 ~ 1295; Positronium Decay in Molecular Substances. Phys. Rev., 1961, 121 (6): 1864

22 Brandt, W. and Dupasquier, A. Positron Solid State Physics. Amsterdam: North - Holland Pub. Co., 1983

23 Eldrup, M., N. J. Pedersen and J. N. Sherwood. Positron Annihilation Study of Defects in Succinonitrile. Phys. Rev. Lett. 1979, 43 (19): 1407 ~ 1410

24 Jain P C. Positron Annihilation. Singapore: Worlsd Scientific Pub. Co., 1985

25 Schulz, P. J. and K. G. Lynn. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. Rev. Mod. Phys., 1988, 60 (3): 701 ~ 779

26 Dupasquier, A. and A. P. Mills jr. Positron Spectroscopy of Solids. Amsterdam, Oxford, Tokyo, Washington D. C., 1995

27 Tang C. Q., B. R. Li and A. Chen. Positron - annihilation study of oxygen - deficient $YBa_2Cu_3O_x$ ($6.3 < x < 6.9$) Phys. Rev. B, 1990, 42 (13): 8078 ~ 8078

28 Y. C. Jean, S. J. Wang, H. Nakanishi, W. N. Hardy, M. E. Hayden, R. F. Kiefl, R. L. Meng, H. P. Hor, J. Z. Huang and C. W. Chu. Positron annihilation in the high - temperature superconductor $YBa_2Cu_3O_{6+delta}$. Phys. Rev. B, 1987, 36 (7): 3994 ~ 3996

29 S. G. Usmar, P. Sferlazzo, K. G. Lynn and A. R. Moodenbaugh. Temperature dependence of positron - annihilation parameters in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ above and below the superconducting transition. Phys. Rev. B, 1987 36 (16): 8854 ~ 8857

30 S. J. Wang, S. V. Naidu, S. C. Sharma, D. K. De, D. Y. Jeong, T. D. Black, S. Krichene, J. R. Reynolds and J. M. Owens. High - Tc superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-delta}$ studied by positron annihilation. Phys. Rev. B, 1988 37 (1): 603 ~ 606

31 L. C. Smedskjaer, B. W. Veal, D. G. Legnini, A. P. Paulikas and L. J. Nowicki. Positron - annihilation studies of the superconductivity transition in $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Phys. Rev. B, 1988 37 (4): 2330 ~ 2333

32 Zhang Jincang, Liu Lihua, Dong Cheng, Li Jianqi, Chen Hong, Li Xigui, and Cheng Guosheng. Positron study of microstructure and phase transition in the Fe - doped $YBa_2Cu_{3-x}Fe_xO_y$ system. Phys. Rev. B, 2002, 65 (5): 054513

33 P. Li, J. Zhang, G. Cao, C. Jing, and S. Cao. Suppression of superconductivity by the nonmagnetic ions Zn and Al for the $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ system: From dopant clusters to carrier localization. Phys. Rev. B, 2004, 69 (22): 224517

34 A. A. Vishnev, E. F. Makarov, L. G. Mamsurova, K. S. Pigalskiy, and Yu. V. Permyakov. Features of the local structure of fine - grained HTSC $YBa_2Cu_{2.985}{}^{57}Fe_{0.015}O_y$. Low Temperature Physics, 2004, 30 (4): 275 ~ 283

35 Z. A. Ren, G. C. Che, Y. M. Ni, C. Dong, H. Chen, S. L. Jia, and Z. X. Zhao. $Fe_{0.5}Cu_{0.5}(Ba_{1-x}Sr_x)_2YCu_2O_7+\delta$ ($x = 0$, 0.5, and 1) superconductors prepared by high - pressure synthesis. Phys. Rev. B, 2004, 69 (1):



014507

36 M. J. Puska and R. M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. Rev. Mod. Phys., 1994, 66 (3): 841 ~ 897

37 P. Asoka-Kumar and K. G. Lynn. Implantation profile of low-energy positrons in solids. Appl. Phys. Lett., 1990, 57 (16): 1634 ~ 1636

38 J. A. Baker, N. B. Chilton, and P. G. Coleman. Stopping of 10 ~ 50 keV positrons in aluminum. Appl. Phys. Lett., 1991, 59 (2): 164 ~ 166